

Darstellung, Eigenschaften und
spektroskopische Untersuchung von
Tetraphenylphosphonium-
Iso- und Heteropolywolframaten

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Roger Grase
aus Berlin

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548818_0003

Darstellung, Eigenschaften und
spektroskopische Untersuchung von
Tetraphenylphosphonium-
Iso- und Heteropolywolframaten

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Roger Grase
aus Berlin



1. Gutachter: Professor Dr. J. Fuchs
2. Gutachter: Professor Dr. I. Pernoll

Tag der mündlichen Prüfung: 30.11.1976

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
1.1 Isopolywolframate in wäßriger Lösung und als Feststoffe	1
1.2 Problemstellung	11
2. Reaktionen angesäuerter Wolframatlösungen mit Tetraphenylphosphonium-Ionen (TPP)	13
2.1 Fällung der TPP-Isopolywolframate im Azidifikationsbereich von 0.1 bis 10.0	13
2.2 Fällung der TPP-Isopolywolframate in Abhängigkeit von der Einsatzkonzentration	17
2.3 Fällung von "gealterten" angesäuerten Wolframatlösungen mit TPP-Ionen	19
2.4 Fällung von gekochten angesäuerten Wolframatlösungen mit TPP-Ionen	22
3. Schwingungsspektroskopische Untersuchung von Isopolywolframaten	25
3.1 IR-Spektren der TPP-Isopolywolframat- fällungen	29
3.1.1 IR-Spektren der Fällungen frisch angesäuerter Natriumwolframatlösungen des Azidifikationsbereiches 0.1 bis 10.0	33
3.1.2 IR-Spektren der Fällungen einer Konzentrationsreihe von Natriumwolframat- lösungen der Azidifikation 1.0	40
3.1.3 IR-Spektren der Fällungen "gealterter" angesäuerter Wolframatlösungen	41
3.1.4 IR-Spektren der TPP-Fällungen von gekochten angesäuerten Wolframatlösungen	45

3.2	Raman-Spektren der TPP-Isopolywolframat-fällungen	48
3.2.1	Raman-Spektren der Fällungen frisch angesäuerter Wolframatlösungen des Azidifikationsbereiches 0.1 bis 10.0	51
3.2.2	Raman-Spektren der Fällungen einer Konzentrationsreihe von Natriumwolframatlösungen der Azidifikation 1.0	58
3.2.3	Raman-Spektren der Fällungen "gealterter" angesäuerter Wolframatlösungen	59
3.2.4	Raman-Spektren der TPP-Fällungen von gekochten angesäuerten Wolframatlösungen	63
4.	Reaktion der "echten" Metawolframationen mit Tetraphenylphosphoniumionen	65
5.	Darstellung und Eigenschaften reiner TPP-Isopolywolframate	67
5.1	Darstellung des TPP-(1:5)-Wolframats	69
5.2	Darstellung des TPP-(1:6)-Wolframats	70
5.3	Darstellung des TPP-(5:24)-Wolframats	72
5.4	Darstellung des TPP-(2:11)-Wolframats	74
5.5	Darstellung des TPP-iso-(1:6)-Wolframats	77
6.	Schwingungsspektren der reinen TPP-Isopolywolframate	81
6.1	IR- und Raman-Spektren des TPP-(1:5)-Wolframats	83
6.2	IR- und Raman-Spektren des TPP-(1:6)-Wolframats	89
6.3	IR- und Raman-Spektren des TPP-(5:24)- und (2:11)-Wolframats	94
6.4	IR- und Raman-Spektren des TPP-iso-(1:6)-Wolframats	102

	Seite
7. UV-Spektren der TPP-Isopolywolframate	106
8. Tetraphenylphosphonium-Heteropolywolframate	112
8.1 Bildung und schwingungsspektroskopische Untersuchung von TPP-Phosphowolframat	112
8.1.1 Reaktionen angesäuerter phosphat- und wolframathaltiger Lösungen mit TPP-Ionen	113
8.1.2 Reaktion der Dodekawolframatophosphor- säure mit TPP-Ionen	115
8.1.3 Aufnahme und Diskussion der Schwingungs- spektren der isolierten TPP-Phosphor- Wolfram-Verbindungen	115
8.2 Bildung und schwingungsspektroskopische Untersuchung von TPP-Silicowolframat	128
8.2.1 Reaktionen angesäuerter silicat- und wolframathaltiger Lösungen mit TPP-Ionen	128
8.2.2 Schwingungsspektren der TPP-Silico- wolframate	129
9. TPP-Bromid als analytisches Reagenz zur quantitativen Bestimmung von Wolfram-(VI)	139
10. TPP-Bromid als analytisches Reagenz zur quantitativen Bestimmung von Molybdän-(VI)	142
11. Zusammenfassung	149
12. Literaturverzeichnis	154

1. Einleitung und Problemstellung

1.1 Isopolywolframate in wäßriger Lösung und als Feststoffe

Die Oxometallate vieler Übergangselemente neigen in angesäuerten wäßrigen Lösungen unter Aggregation zur Ausbildung von Isopolyanionen, die allgemein durch die Formel $M_p O_x (OH)_y^{z-}$ (p = Aggregationsgrad, x und y = stöchiometrische Koeffizienten, z = Ladung) charakterisiert werden können. Polyanionenhaltige Salze, deren Strukturen noch nicht bekannt sind, werden zweckmäßigerweise zunächst durch ihr Base-Säure-Verhältnis beschrieben. Darunter ist das Verhältnis von einwertigem Basenoxid zu saurem Oxid zu verstehen. Es ist abhängig von der Basizität der eingesetzten Base und von der Löslichkeit des Salzes und bedingt die Ladung des Polyanions. Die Aggregationsgleichgewichte der Isopolyanionen in wäßrigen Wolframatlösungen werden von mehreren Parametern (Konzentration der Wolframationen und der Wasserstoffionen, Temperatur, Zeit, Gleichgewichtseinstellung, Fremdelektrolyt, etc.) bestimmt und sind bisher trotz zahlreicher Untersuchungen (1-4) nur teilweise aufgeklärt. Die in wäßrigen Lösungen nachgewiesenen oder als Festkörper isolierten polymeren Anionen ermöglichen noch kein vollständiges Reaktionsschema aller im Wolframsystem auftretenden Aggregationsgleichgewichte.

Die tetraedrischen, mononuklearen Wolframationen WO_4^{2-} einer alkalischen Natriumwolframatlösung treten beim Zusatz von Säure über den Neutralpunkt hinaus unter Erhöhung der Koordinationszahl des Wolframs von 4 auf 6 zu polynuklearen, aus Oktaedern aufgebauten Isopolywolframationen zusammen. Der Ansäuerungsgrad der Lösung wird jeweils durch die Azidifikation, d.h. durch das Verhältnis der eingesetzten Protonen zu den eingesetzten Wolframationen H^+/WO_4^{2-} angegeben.

Als erste Teilchen beim Ansäuerungsverfahren konnten ein kurzlebiges, thermodynamisch instabiles Tetrawolframation,

$[H_5W_4O_{16}]^{3-}$ bzw. $[W_4O_{12}(OH)_4]^{4-}$ mit Strömungs-(5,6) und Relaxationsmethoden (7) und ein Diwolframation (8), $[W_2O_7(OH)]^{3-}$ nachgewiesen werden. Beide Teilchen ließen sich bisher nicht in kristalliner Form isolieren. Bei dem von E.L. Simons (9) aus wäßriger Lösung dargestellten Natriumdiwolframat handelt es sich wahrscheinlich um eine hochpolymere Verbindung. Das erste bei geringer Azidifikation (ca. 1.0) in wäßriger Lösung nachgewiesene (10-15) Isopolywolframation, das aus organischen Solventien als Piperidiniumsalz (16) auch kristallin erhalten wurde, ist das hexamere Parawolframation A, $[HW_6O_{21}]^{5-}$ bzw. $[H_3W_6O_{22}]^{5-}$:

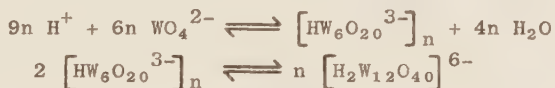


Die Kristallisation eines Salzes mit dem Parawolframation A aus wäßriger Lösung ist noch nicht gelungen, da sich das Anion langsam in das thermodynamisch stabilere, zwölfmal aggregierte (13,17) Parawolframation Z, $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$, umwandelt:



Die Umwandlung des Parawolframations A in das Parawolframation Z wird verhindert, wenn die Ausgangslösung sofort über die für die Bildung des Parawolframations A erforderliche Azidifikation hinaus bis zu einem Verhältnis $H^+/WO_4^{2-} = 1.58$ angesäuert wird. Unter diesen Bedingungen steht das Parawolframation A in einem sich schnell einstellenden Gleichgewicht mit einem Polywolframat Y (15), das von J. Fuchs et al. als Dekawolframation $W_{10}O_{32}^{4-}$ erkannt wurde. Endprodukt in einer Lösung mit dieser Azidifikation ist das sog. "echte" Metawolframation, $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ (15,19), das sich über Zwischenstufen langsam aus dem Dekawolframation bildet. Ein noch stärkeres Ansäuern führt dagegen das Dekawolframation in das polymere, kristallwasserhaltige Wolframoxidhydrat $(WO_3 \cdot H_2O)_n$ über, das aus WO_6 -Oktaedern aufgebaut ist.

Die bisher aufgestellten Reaktionsschemata (3,4,14,20-22) weichen besonders im Bereich der Bildung der Metawolframationen voneinander ab. Als Zwischenstufen sollen beim Übergang der Parawolframationen A und der Dekawolframationen in die "echten" Metawolframationen wenigstens zwei Polywolframationen, das (Pseudo)- Ψ -Metawolframation (15,19,23-29), z.B. als $[\text{HW}_6\text{O}_{20}]^{3-}$ formuliert, und das Polywolframation X (15,30) auftreten. Bildung und Umwandlung des Ψ -Metawolframations, für das Aggregationsgrade von 6 bis 24 diskutiert werden, in das "echte" Metawolframation erfolgen beim Verhältnis $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-} = 1.5$:



Das wahrscheinlich dodekamere (15), thermodynamisch instabile Polywolframation X, tritt im letzteren Gleichgewicht als Zwischenprodukt auf (31,32) und steht bei $\text{pH} > 5$ mit dem Parawolframation A im Gleichgewicht (21). Aus dem Ψ -Metawolframation wird nach P. Souchay et al. (21) mit steigender Azidität der Lösung außerdem ein Ψ' -Metawolframation gebildet, das kein protoniertes Ψ -Metawolframation darstellt und in wäßriger Lösung ebenfalls thermodynamisch instabil ist. Die Gleichgewichte in angesäuerten wäßrigen Wolframatlösungen lassen sich gegenwärtig durch das in der Abbildung 1 wiedergegebene Reaktionsschema darstellen.

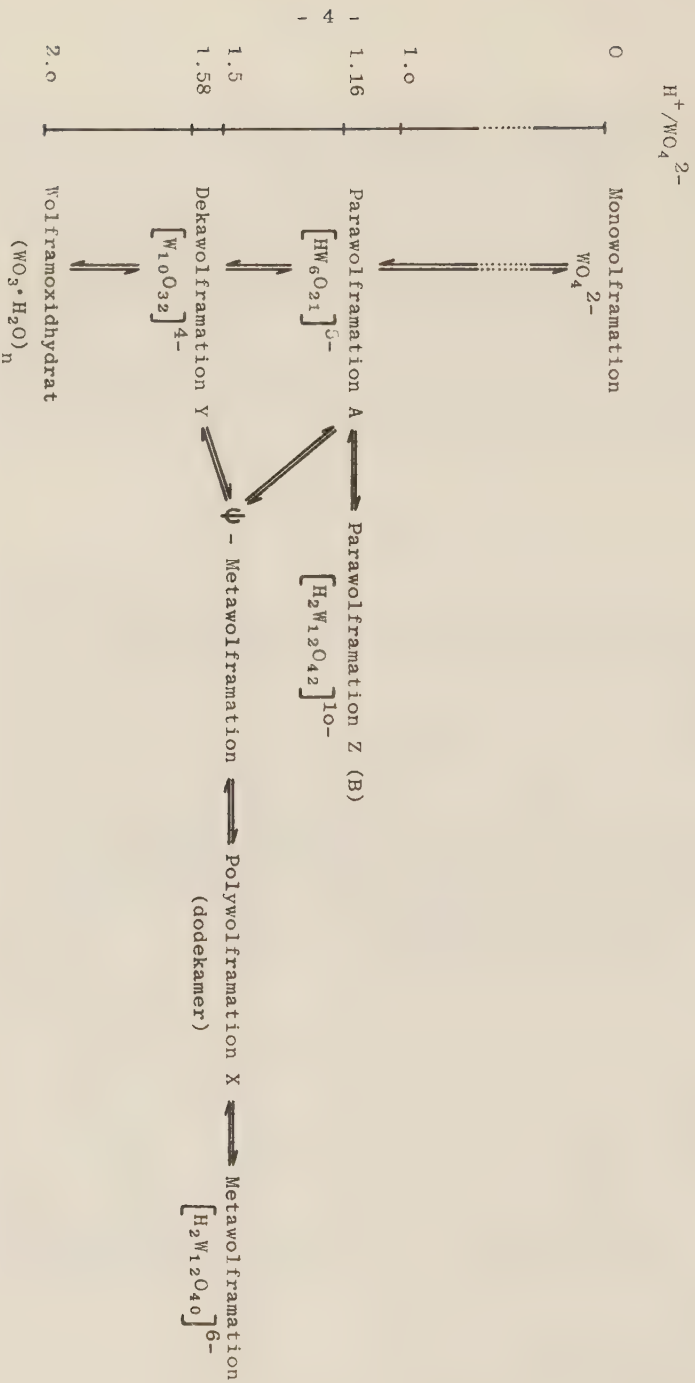


Abb. 1 Gleichgewichte in wäßrigen Wolfratlösungen in Abhängigkeit von der Azidifikation

Feststoffe mit Isopolywolframationen konnten aus den angesäuerten wäßrigen Wolframatlösungen bisher als Parawolframate Z und als "echte" Metawolframate kristallisiert werden, da nur diese beiden Ionen in ausgeruhten Lösungen thermodynamisch stabil sind. Alle bekannten Isopolywolframationenstrukturen enthalten das Wolfram in oktaedrischer Koordination. Die Struktur des Parawolframations Z wurde an sechs Natrium-, Ammonium- und Magnesiumsalzen (33-37) mit unterschiedlichem Kristallwassergehalt bestimmt. Eine idealisierte Darstellung dieser aus 12 WO_6 -Oktaedern aufgebauten Struktur (C_i -Symmetrie) zeigt die Abbildung 2.

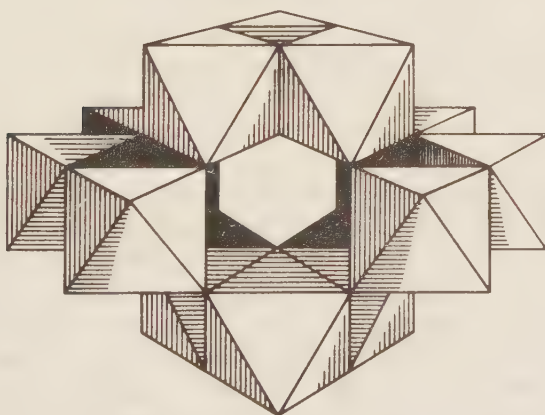


Abb. 2 Idealisierte Struktur des Parawolframations Z
 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$

Die Oktaeder bilden vier miteinander eckenverknüpfte Gruppen, von denen jede drei kantenverknüpfte WO_6 -Oktaeder enthält. Es treten zwei Arten von W_3 -Baugruppen auf, die sich in der Kantenverknüpfung und den Wolfram-Wolframwinkeln unterscheiden.

Im Strukturinnern befinden sich zwei nicht-azide Protonen, wie durch Breitband- ^1H -NMR-Messungen (38) nachgewiesen wurde.

Die Struktur der in wäßriger Lösung mit den Parawolframationen Z im Gleichgewicht stehenden Parawolframationen A ist noch nicht bekannt. Nachdem durch Wolframsäureesterhydrolyse in Gegenwart von Ammoniak, Piperidin oder Pyridin Parawolframate A hergestellt wurden (39), gelang kürzlich auch die Darstellung von Einkristallen des Piperidiniumparawolframats A (16).

Der Beweis für den Aufbau der "echten" Metawolframate ist bisher nur indirekt geführt worden. Von R. Signer und H. Gross (40) wird angenommen, daß das Metawolframation $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ das gleiche Wolfram-Sauerstoff-Gerüst wie das von J.F. Keggin (41-43) u.a. (44,45) untersuchte Anion $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ der Dodekawolframatophosphorsäure hat, da sie eine vollständige Isomorphie der Metawolframsäure $\text{H}_8\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und der Dodekawolframatophosphorsäure $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ feststellen konnten. J.F. Keggin (41) konnte außerdem das Dodekawolframat $\text{K}_4\text{H}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ isolieren und die Isomorphie dieses Salzes mit dem Kaliumsalz $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ der Dodekawolframatophosphorsäure nachweisen. Das Metawolframation (T_d -Symmetrie) ist demnach aus 12 WO_6 -Oktaedern aufgebaut. Vier Gruppen aus jeweils drei gleichartig über Kanten verknüpften Oktaedern sind miteinander über Oktaederecken verbunden, so daß sich im Innern eine tetraedrische Lücke ergibt. Auch bei diesem Polyanion konnten zwei nicht-azide Protonen durch ^1H -NMR-Messungen (46,47) an Natriummetawolframatlösungen nachgewiesen werden, die an Sauerstoffatome im inneren Hohlraum gebunden sind. Eine Strukturuntersuchung des Metawolframations selbst wird von Y. Sasaki et al. (48) durchgeführt.

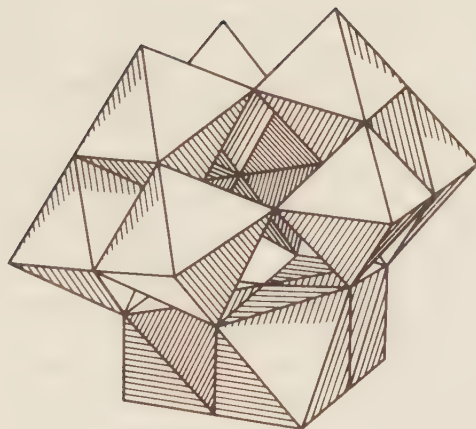


Abb. 3 Idealierte Struktur des Metawolframations $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$

Nach L.C.W. Baker und J.S. Figgis (49) lassen sich von der "Keggin"-Struktur theoretisch fünf geometrische Isomere ableiten, die sich durch eine 60° -Rotation von ein, zwei, drei oder allen vier trigonalen, kantenverknüpften W_3O_{13} -Einheiten um die entsprechende dreizählige Achse ergeben. Die T_d -Symmetrie des Anions reduziert sich dabei zu C_{3v} oder C_{2v} . Derartige Isomere der "Keggin"-Struktur konnten bisher nur bei den Heteropolywolframationen, nicht aber bei den reinen Metawolframaten gefunden werden. So ist die Darstellung einer α - (= "Keggin"-Struktur) und einer β -Form (= Rotation einer W_3O_{13} -Gruppe) der Dodekawolframatokiesel-säure möglich (50, 51). Die Röntgenstrukturanalyse von α - $Ba_2SiW_{12}O_{40} \cdot 16 H_2O$ und β - $K_4SiW_{12}O_{40} \cdot 9 H_2O$ wurde von Y. Sasaki et al. (52) durchgeführt. Einem Isomeren mit vierfacher Rotation entspricht strukturell das Isopolykation $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ des Aluminiums (53).

"Keggin"-Struktur weisen wahrscheinlich auch die (5:24)-Wolframate (54) auf, die aus wäßriger Lösung mit organischen Kationen isoliert werden konnten und als protonierte "echte" Metawolframate $(\text{HNR}_3)_5\text{HW}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2$ formuliert werden. Bisher sind nur die Gitterkonstanten (55) des Tributylammoniumsalzes bekannt.

Die Ψ -Metawolframate lassen sich nach Wolfram-(VI)-säure-esterhydrolyse (3) mit organischen Kationen oder durch Abscheidung aus wäßriger Lösung mit Kalium- oder Bariumionen (11) gewinnen. In beiden Fällen sind die Reaktionsprodukte amorph, so daß eine Röntgenstrukturanalyse bisher nicht möglich war. Den Ψ -Metawolframaten wird das Base-Säure-Verhältnis 1:4 zugeschrieben (25). Untersuchungen des Kalium- Ψ -Metawolframats, das nach der Methode von P. Souchay (11) hergestellt wurde, führten V.I. Spicyn et al. (47,56) zu dem Ergebnis, daß in Abhängigkeit von den Bildungsbedingungen eher ein Reaktionsprodukt mit der durchschnittlichen analytischen Zusammensetzung $3 \text{ K}_2\text{O} \cdot 11 \text{ WO}_3 \cdot \text{aq}$, also ein Gemisch verschiedener Teilchen, vorliegt. Bereits G. Jander et al. (57,58) hatten das Auftreten mehrerer Spezies mit unterschiedlichem Aggregationsgrad in Ψ -Metawolframatlösungen angenommen. F. Chauveau et al. (28) fanden ebenfalls ein etwas von 1:4 abweichendes $\text{K}_2\text{O}:\text{WO}_3$ -Verhältnis für das Kalium- Ψ -Metawolframat.

Dekawolframate werden durch Hydrolyse von Wolfram-(VI)-säureester in Gegenwart von Trialkylaminen (59), durch Umsetzung von Wolframoxidhydrat mit Tributylamin in acetonscher Lösung und durch Fällung frisch angesäuerter Natriumwolframatlösung mit Salzen bestimmter organischer Basen dargestellt (54). Die Röntgenstrukturanalyse wurde am Tributylammonium-Dekawolframat $[\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ von J. Fuchs et al. (60) durchgeführt. Danach bilden im Dekawolframation (Abbildung 4) je fünf über Kanten verknüpfte Oktaeder zwei kompakte W_5 -Einheiten, die über vier Sauerstoffbrücken so miteinander verbunden sind, daß sich im Innern ein oktaedrischer Hohlraum ergibt.

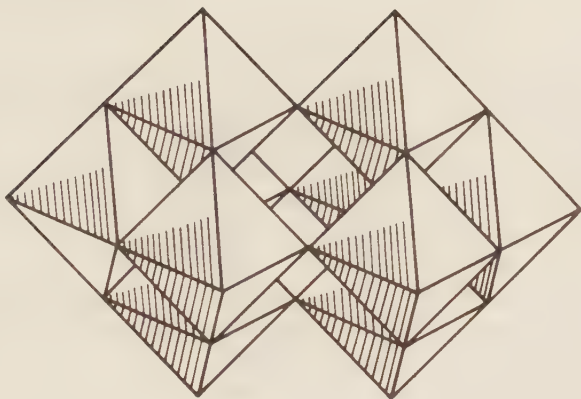


Abb. 4 Idealisierte Struktur des Dekawolframations $[W_{10}O_{32}]^{4-}$

Hexawolframationen, $W_6O_{19}^{2-}$, sind im Reaktionsschema nicht aufgeführt, weil sie bisher in wäßriger Lösung nicht nachgewiesen werden konnten. Sie bilden sich bei der Hydrolyse einer alkoholischen Lösung von Wolfram-(VI)-säuretetraäthylester, $WO(OC_2H_5)_4$, in Gegenwart von Tetraalkylammoniumhydroxid (19,59,61) und durch Lösen von Wolframoxidhydrat in Tributylamin mit Spuren von Wasser. Das Tetrabutylammoniumhexawolframat, $[N(C_4H_9)_4]_2W_6O_{19}$, läßt sich auch aus methanolischer Natriumwolframatlösung nach Einleiten von Chlorwasserstoff mit Tetrabutylammoniumbromid ausfällen (62). Die von G. Henning und A. Hüllen (63) an diesem Salz durchgeführte Strukturuntersuchung ist kürzlich verfeinert worden (64). Die sechs WO_6 -Oktaeder sind in den diskreten $[W_6O_{19}]^{2-}$ -Einheiten (Abbildung 5) jeweils durch vier gemeinsame Kanten miteinander verknüpft, so daß die sechs Wolframotope des Anions ebenfalls ein Oktaeder bilden, in dessen Zentrum sich ein sechsbindiges Sauerstoffatom befindet.

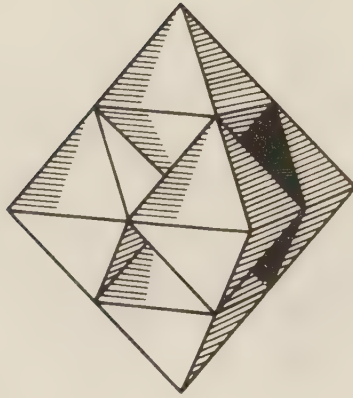


Abb. 5 Idealisierte Struktur des Hexawolframations $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$

Diskrete, aus WO_6 -Oktaedern aufgebaute $\text{W}_4\text{O}_{16}^{8-}$ -Anionen hat A. Hüllen (65) durch Röntgenstrukturanalyse des hydrothermal hergestellten, hydratisierten Lithiumwolframats, $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 4/7 \text{H}_2\text{O}$ als Bausteine neben den einfachen WO_4^{2-} -Anionen nachgewiesen.

1.2 Problemstellung

Der Einsatz organischer Basen oder Lösungen ihrer Salze auf dem Gebiet der Isopolyanionenchemie hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen, da hierdurch bisher nicht bekannte Isopolymetallate isoliert werden konnten. Die polysauren Salze mit organischen Kationen sind meist schwer löslich in Wasser, so daß sie sich aus den Metallatlösungen, häufig allerdings nur in Form von Gemischen, ausfällen lassen. Mit diesem Verfahren können auch kurzlebige Isopolymetallationen aus wäßriger Lösung abgefangen werden. Die polysauren Salze organischer Basen lösen sich gegenüber den Salzen anorganischer Basen in organischen Solventien, aus denen sie umfällbar oder kristallisierbar sind. Durch die Anwendungsmöglichkeit organischer Lösungsmittel lassen sich bei wasserfrei kristallisierenden Salzen Hydrolyseerscheinungen durch Wasser, das sonst an allen Gleichgewichtsreaktionen in Polyanionensystemen beteiligt ist, ausschließen. Besonders erfolgreich wurden bisher auf dem Gebiet der Isopolywolframate Tri- und Tetraalkylammoniumionen (3) (alkyl=äthyl, propyl, butyl, pentyl, isopentyl) eingesetzt.

Extrem große Kationen, wie Tetraphenylphosphoniumionen sollten ebenfalls einen Einfluß auf die Polyanionengleichgewichte in wäßrigen Lösungen haben, und es sollte bei günstigen Löslichkeitsbedingungen möglich sein, einzelne Spezies in ihrem jeweiligen Existenzbereich durch Ausfällung abzutrennen, möglicherweise auch solche Isopolyanionen, die nur in geringer Gleichgewichtskonzentration auftreten. Durch Einsatz großräumiger Kationen sollten aufgrund der gegenseitigen räumlichen Behinderung kleinere, niedriger geladene Polyanionenspezies abgefangen werden, als sie bisher erhalten wurden, und es sollten protonierte Isopolyanionen bevorzugt werden.

Tetraphenylphosphoniumionen wurden bereits mehrfach in der präparativen und analytischen Chemie der Übergangsmetalle eingesetzt (66-71). Im Isopolymolybdatensystem wurde durch Umsetzung angesäuerter Natriummolybdatlösungen mit Tetraphenylphosphoniumbromidlösungen ein Okta- ($[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$) und ein Hexamolybdat ($[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$) kristallisiert (71). Die Fällbarkeit von Wolframationen und heteropolysauren Salzen mit Tetraphenylphosphoniumionen wurde bereits von M. Shinagawa et al. (67) beobachtet und von R. Ripan et al. (70) untersucht. Eigene Versuche (71) ergaben aber keine Übereinstimmung mit den in der Literatur (70) ermittelten Ergebnissen. Ein substituiertes trimeres Wolframat, das Thiotriwolframat, $[\text{W}_3\text{S}_9]^{2-}$, läßt sich als Thioanalogon von Isopolyanionen mit Tetraphenylphosphoniumionen isolieren (72).

Die vorliegende Arbeit untersucht den Einfluß von Tetraphenylphosphoniumionen auf die Polyanionenbildung in angesäuerten wäßrigen Wolframatlösungen. Es wird versucht, die sich als Gemische bildenden Tetraphenylphosphoniumisopolywolframate in reiner Form zu isolieren und durch spektroskopische Untersuchungen (IR, Ra, UV/VIS) zu charakterisieren. Die schwingungsspektroskopisch ermittelten Gruppenfrequenzen werden im Zusammenhang mit Strukturmodellen und der Möglichkeit einer Isomerieerscheinung bei den Isopolywolframationen diskutiert. Die Existenzbereiche der Isopolywolframationen werden unter den gegebenen Bedingungen bestimmt und mit dem Reaktionsschema in Abbildung 1 verglichen. Aufgrund der Ausfällung der Wolframationen (und Molybdatationen) als schwerlösliche polysaure Salze ergibt sich die Möglichkeit der Entwicklung einer neuen gravimetrischen Bestimmungsmethode für Wolframate (und Molybdate).

2. Reaktionen angesäuerter Wolframatlösungen mit Tetraphenylphosphoniumionen (TPP)

2.1 Fällung der Tetraphenylphosphonium-Isopolywolframate im Azidifikationsbereich von 0.1 bis 10.0

Wird eine wäßrige Natriumwolframatlösung mit einer wäßrigen TPP-Bromidlösung versetzt, so tritt auch nach längerer Zeit keine Reaktion ein. Die in neutraler Lösung vorliegenden mononuklearen Wolframationen bilden folglich keine in Wasser schwerlösliche Verbindung mit dem TPP-Kation. Erst nach dem Ansäuern der Wolframatlösung mit Mineralsäure bilden sich schwerlösliche TPP-Isopolywolframate, die im Azidifikationsbereich von 0.1 bis 10.0 untersucht werden. Da Menge und Art der Fällung stark von den äußeren Reaktionsbedingungen abhängig sind, wird in einzelnen Versuchsreihen jeweils nur ein Parameter variiert, während alle anderen konstant gehalten werden. Zunächst wird systematisch die Fällbarkeit der polynuklearen Wolframate bei konstanter Wolframateinsatzkonzentration und Raumtemperatur aus frisch auf verschiedene Azidifikationen angesäuerten Lösungen untersucht.

Ausgangslösung ist eine 0.04 m Natriumwolframatlösung in Wasser (13,19 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ p.a. Merck/l Lösung). 100 ml dieser Lösung werden jeweils mit der entsprechenden Menge 0.04 m Salzsäure auf die Azidifikation 0.1 bis 10.0 angesäuert und dann so schnell, wie es die konventionellen Labormethoden erlauben, mit 100 ml einer 0.04 m wäßrigen TPP-Bromidlösung (16,77 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PBr}$, zur Synthese, Merck) versetzt.

Selbst wenn es nicht zu einer momentanen Ausfällung kommt, besteht die Hoffnung, daß so beim Ansäuern primär entstehende Isopolywolframationen abgefangen werden können.

Zahlreiche Beobachtungen lassen darauf schließen, daß die Kationen bereits in Lösung mit bestimmten Polyanionen in starke Wechselwirkung treten und die Gleichgewichte "einfrieren", bzw. sogar zugunsten dieser Spezies verschieben.

Die Lösung der Azidifikation 0.1 bleibt nach Zugabe des TPP-Bromids zunächst klar, erst nach einigen Stunden tritt eine leichte Trübung auf, die sich weiter verstärkt und sich schließlich nach einigen Tagen als weißer Niederschlag unter Bildung einer klaren überstehenden Lösung absetzt. Die Niederschlagsmenge ist sehr gering und hängt von der Dauer des Stehenlassens der Lösung nach dem Zusatz der TPP-Kationen ab, verändert sich aber nach längerem Stehen nicht mehr.

Bei einer Lösung der Azidifikation 0.2 vergehen bis zum Auftreten einer Trübung einige Stunden, während sie bei der Azidifikation 0.4 bereits nach einigen Minuten erfolgt. Bei Zusatz der TPP-Bromidlösung zu Wolframatlösungen, deren Azidifikation größer als 0.6 ist, setzt sofort eine Trübung ein, die sich ebenfalls mit der Zeit verstärkt, sich aber nur teilweise absetzt, so daß die überstehende Lösung auch nach einigen Tagen noch getrübt bleibt. Die Niederschlagsmenge nimmt mit steigender Azidifikation stark zu. Während bei der Azidifikation 0.1 nur einige Milligramm Niederschlag gebildet werden, sind es bei der Azidifikation 0.8 bereits etwa 80 mg, die in Form einer TPP-Verbindung aus den ursprünglich eingesetzten 1,175 g Natriumwolframat ausgefällt werden.

Bei allen höheren Azidifikationen im Bereich von 1.0 bis 10.0 erfolgt bei Zusatz der TPP-Bromidlösung sofort eine starke Ausflockung, die sich mit steigender Azidifikation rascher absetzt. Die den Natriumwolframatlösungen zugesetzten Säuremengen werden insbesondere bei geringen Ansäuerungsgraden in kleinen Schritten variiert, um möglichst alle Isopolywolframationen zu isolieren, die mit

den TPP-Kationen ein schwerlösliches Salz bilden. Einen ersten Hinweis darauf, daß in den Fällungen Gemische aus verschiedenen TPP-Isopolywolframaten vorliegen, liefert das Auftreten einer geringen Farbänderung. Beginnend im Azidifikationsbereich 1.4 bis 1.6 sind die ausgefällten Salzgemische schwach gelblich gefärbt. Auch oberhalb der Azidifikation 0.8 nimmt die Niederschlagsmenge mit steigender Azidifikation, d.h. mit abnehmendem pH-Wert der Lösung weiter zu und nähert sich im Azidifikationsbereich um 2.0 bei ausreichend langem Stehenlassen der gefällten Lösung bei Raumtemperatur einem Wert von etwa 1,64 g TPP-Isopolywolframat, bezogen auf 100 ml der eingesetzten 0.04 m Natriumwolframatlösung (1,175 g Na_2WO_4 /100 ml Lösung).

Reproduzierbare Werte für die Niederschlagsmengen sind insbesondere in den mittleren Azidifikationsbereichen unter diesen Bedingungen nur zu erhalten, wenn die Dauer des Kontaktes der Fällung mit der Lösung konstant gehalten wird. Dies gibt einen weiteren Hinweis darauf, daß Gemische ausgefällt werden. Die feinkörnigen bis flockigen Fällungen werden jeweils über engporige Glasfiltertiegel abgesaugt, mit dest. Wasser gewaschen und mehrere Stunden bei 80 - 100°C getrocknet. Die TPP-Isopolywolframate neigen unter diesen Bildungsbedingungen in keinem Azidifikationsbereich zur Kristallisation. Selbst bei sehr geringen Azidifikationen, bei denen die schwerlöslichen Feststoffe sehr langsam abgeschieden werden, fallen sie nur als amorphe Pulver an.

Die bei den verschiedenen Azidifikationen aus einer frisch angesäuerten Natriumwolframatlösung mit TPP-Kationen fällbaren Niederschlagsmengen sind in Abhängigkeit von der Dauer des Stehenlassens der gefällten Lösung in der Tabelle 1 gegenübergestellt.

Azidifi- kation	Eingesetzt mg W	Zeit zwischen Fällung und Filtration (Tage)	Fällungs- gewicht mg	mg Fällung
				mg W(eingesetzt)
0.2	735.4	3	6	0.008
0.2	"	14	7	0.009
0.2	"	21	10	0.013
0.4	"	3	7	0.009
0.6	"	3	20	0.027
0.8	"	3	78	0.106
1.0	"	12	628	0.854
1.0	"	60	832	1.131
1.2	"	12	994	1.351
1.2	"	60	1113	1.513
1.4	"	60	1311	1.782
1.6	"	35	1439	1.956
1.8	"	35	1434	1.950
2.2	"	21	1452	1.974
3.0	"	21	1463	1.989
4.0	367.7	21	723	1.966
5.0	"	3	729	1.982
6.0	"	3	733	1.993
10.0	183.9	3	360	1.957

Tab. 1 Abhängigkeit der Fällungsmenge von der Azidifikation einer 0.04 m Natriumwolframatlösung und der Zeit des Kontaktes der Fällung mit der Lösung

Die Menge der Fällung, bezogen auf die eingesetzte Wolframmenge, läßt 3 Bereiche erkennen, in denen offensichtlich unterschiedliche Verbindungen entstehen, wobei mindestens in den Gebieten zwischen den Azidifikationen 0.4 bis 0.8 und 1.2 bis 1.6 mit Gemischen zu rechnen ist. Ein Einfluß der Zeitspanne zwischen Fällung und Filtration der Lösungen auf die Niederschlagsmenge macht sich besonders im mittleren und unteren Azidifikationsbereich (1.0 und 1.2, bzw. 0.2) bemerkbar.

Sämtliche Fällungen werden bei unterschiedlichen Temperaturen getrocknet und auf ihre thermische Stabilität untersucht. Alle Proben können auf mindestens 70°C erwärmt werden, ohne sich dabei zu zersetzen. Sie sind unlöslich in Äther, Alkohol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, aber löslich in polaren Lösungsmitteln wie DMSO, DMFA und Nitromethan.

2.2 Fällung der Tetraphenylphosphonium-Isopolywolframate in Abhängigkeit von der Einsatzkonzentration

Bei Variation der Azidifikation unter Konstanthaltung aller anderen Parameter zeigt sich bereits, daß aus den angesäuerten Wolframatlösungen Salzgemische ausgefällt werden. Verschiedene Polyanionen liegen demnach in Gleichgewichten nebeneinander vor. Durch Veränderung der Wolframateinsatzkonzentration kann bei gegebener Azidifikation und Raumtemperatur der Einfluß der WO_4^{2-} -Ionenkonzentration auf die Lage der Isopolywolframat-Gleichgewichte bei sonst gleichen Bedingungen untersucht werden. Die Konzentration der Natriumwolframatlösung wird im Bereich von 10^{-3} bis $4 \cdot 10^{-2}$ -molar variiert und zur Erhöhung der Ausbeute bei kleiner Azidifikation (0.4) auch auf 1-molar gesteigert.

Jeweils 100 ml einer 0.001, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03 und 0.04 molaren wäßrigen Natriumwolframatlösung werden mit 100 ml Salzsäure entsprechender Konzentration auf die Azidifikation 1.0 angesäuert und mit 100 ml TPP-Bromidlösung gleicher Konzentration versetzt. Je geringer die Wolframateinsatzkonzentration ist, um so schwerer setzen sich die Niederschläge ab. In der Lösung mit der

geringsten Konzentration bilden sich auch nach mehreren Monaten nur Spuren eines Niederschlages, während die Lösung getrübt bleibt. Erst bei den höheren Konzentrationen fallen größere Niederschlagsmengen an, die sich leichter absetzen, wobei aber die überstehende Lösung ebenfalls getrübt bleibt.

Die Fällungen aus den Lösungen, deren Wolframateinsatzkonzentration größer als 10^{-3} -molar ist, werden, wie in 2.1 angegeben, nach 3 -tägigem Stehen filtriert, gewaschen und getrocknet. Die in der 10^{-3} -molaren Lösung auftretende Trübung eignet sich nicht zur präparativen Weiterverarbeitung.

In der Tabelle 2 sind die anfallenden Niederschlagsmengen an TPP-Isopolywolframatgemischen in Abhängigkeit von der Wolframateinsatzkonzentration angegeben. Die Fällungsmenge, bezogen auf die eingesetzte Wolframmenge wird berechnet.

Azidifikation	molare Konz. der Na_2WO_4 -Lsg.	Eingesetzt mg W	Fällungs- gewicht (mg)	mg Fällung mg W (inges.)
1.0	0.001	18.4	Trübung	-
1.0	0.005	91.9	116	1.26
1.0	0.01	183.9	141	0.77
1.0	0.02	367.7	251	0.68
1.0	0.03	551.6	352	0.64
1.0	0.04	735.4	568	0.77

Tab. 2 Abhängigkeit der Fällungsmenge von der Wolframateinsatzkonzentration bei der Azidifikation 1.0

Der deutliche Unterschied in der Ausbeute, besonders der hohe Wert bei kleiner Einsatzkonzentration (0.005 m) läßt erkennen, daß auch die Wolframatkonzentration erheblichen Einfluß auf die Zusammensetzung der Fällung hat.

Eine systematische Untersuchung dieser Abhängigkeit ist aber kaum durchführbar, weil die bei niedrigen Konzentrationen erhältlichen Fällungsmengen präparativ nicht mehr verwertbar sind. Im Bereich niedriger Azidifikation werden selbst bei hoher Einsatzkonzentration nur Mengen erhalten, die gerade noch eine Untersuchung ermöglichen. Nach oben ist für die Konzentration durch die geringe Löslichkeit des TPP-Bromids (0.04 m) eine Grenze gesetzt. Eine Steigerung der Wolframatkonzentration wird durch die Verdünnung bei Zugabe des Kations weitgehend aufgehoben.

2.3 Fällung von "gealterten" angesäuerten Wolframat- lösungen mit Tetraphenylphosphonium-Ionen

Alkalische und neutrale Wolframatlösungen sind beständig und enthalten nur das mononukleare Wolframation. Mit dem Ansäuern der Lösung treten zeitabhängige Veränderungen in ihrer Zusammensetzung auf, d.h. angesäuerte Wolframatlösungen altern. Durch Additions- und Kondensationsreaktionen werden in der Lösung Gleichgewichte mehrerer polynuklearer Wolframatspezies ausgebildet, deren Lage nicht nur von der Azidifikation, sondern auch von der Zeit und der Temperatur abhängig ist. Um die Reaktionsbedingungen bei der Fällung der TPP-Isopolywolframate möglichst übersichtlich zu gestalten, werden bei der Verfolgung der Alterungsprozesse einzelne Versuchsreihen untersucht, innerhalb derer wiederum nur ein Parameter systematisch variiert wird.

In einer ersten Versuchsreihe wird bei konstanter Azidifikation (1.0) und konstanter Wolframateinsatzkonzentration (0.04 m) jeweils eine angesäuerte Na_2WO_4 -Lösung bei

Raumtemperatur nach Ablauf von 0.5, 1.0, 3.0 und 4.0 Stunden, bzw. 4 Tagen seit der Ansäuerung mit der wäßrigen TPP-Bromidlösung versetzt. Hierbei tritt analog zu den Versuchen unter 2.1 und 2.2 bei der Azidifikation 1.0 sofort eine Niederschlagsbildung ein, die überstehende Lösung bleibt aber getrübt. Die nach eintägigem Stehen abfiltrierten Fällungen werden über engporige Glasfildertiegel filtriert, mit Wasser gewaschen, bei 100°C getrocknet und ausgewogen. Die zunächst klaren Filtrate haben bei allen Proben einen pH-Wert von 6.1 und trüben sich nach längerem Stehen erneut. Die Tabelle 3 zeigt, daß die ausgefällte Niederschlagsmenge unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nur geringfügig schwankt und angenähert unabhängig von der Alterungsdauer der angesäuerten Natriumwolframatlösung ist.

Azidifikation	Eingesetzt mg W	Alterung der Lösung	Fällungs- gewicht(mg)	<u>mg Fällung</u> mg W(eingesetzt)
1.0	735.4	0.5 Std.	365	0.49
1.0	"	1.0 "	368	0.50
1.0	"	3.0 "	384	0.52
1.0	"	4.0 "	376	0.51
1.0	"	4 Tage	375	0.51

Tab. 3 Abhängigkeit der Fällungsmenge von der Alterungsdauer einer angesäuerten 0.04 m Na₂WO₄-Lösung bei der Azidifikation 1.0

Die Alterungsdauer gibt folglich bei dieser Azidifikation keinen Hinweis auf eine unterschiedliche Zusammensetzung der Fällungen. Die abweichende Auswaage der in Tabelle 2 unter gleichen Konzentrationsbedingungen erhaltenen Fällung ist darauf zurückzuführen, daß nach verschiedenen Zeiten abfiltriert wurde. Dieser Einfluß wurde bereits im Anschluß an Tabelle 1 diskutiert.

Eine zweite Versuchsreihe bei stärkerer Verdünnung (0.01 m Wolframatlösung) bringt das gleiche Ergebnis (siehe Tabelle 4).

Azidifi- kation	Eingesetzt mg W	Alterung der Lösung(Tage)	Fällungs- gewicht(mg)	mg Fällung mg W(eingesetzt)
1.0	183.9	1	227	1.23
1.0	"	2	225	1.22
1.0	"	3	226	1.23

Tab. 4 Abhängigkeit der Fällungsmenge von der Alterungsdauer einer angesäuerten 0.01 m Na_2WO_4 -Lösung bei der Azidifikation 1.0

Bei der Untersuchung der Alterung einer stärker sauren Natriumwolframatlösung mit der Azidifikation 2.0 in einer weiteren Versuchsreihe ergeben sich bei der Fällung mit TPP-Bromid aufgrund der höheren Azidifikation bedeutend größere Niederschlagsmengen. Es werden jeweils 100 ml einer 0.04 m Na_2WO_4 -Lösung mit 200 ml 0.04 m Salzsäure angesäuert und mit 100 ml 0.04 m TPP-Bromidlösung nach 0.5, 1.0, 3.0 und 4.0 Stunden, bzw. 4 Tagen gefällt. Es bildet sich bei allen Proben sofort ein starker Niederschlag, der sich rasch unter Bildung einer klaren überstehenden Lösung absetzt. Unabhängig von der Alterungsdauer der angesäuerten Natriumwolframatlösung werden bei der Filtration nach mehrtägigem Stehen, Waschen mit dest. Wasser, Trocknen bei 100°C und anschließender Auswaage vergleichbare Niederschlagsmengen gefunden (vgl. Tabelle 5). Die Filtrate haben einen durch die höhere Azidifikation bedingten pH-Wert von 2.3 und bleiben auch bei längerem Stehen klar.

Azidifi- kation	Eingesetzt mg W	Alterung der Lösung	Fällungs- gewicht(mg)	mg Fällung mg W(eingesetzt)
2.0	735.4	0.5 Std.	1471	2.00
2.0	"	1.0 "	1473	2.00
2.0	"	3.0 "	1473	2.00
2.0	"	4.0 "	1466	1.99
2.0	"	4 Tage	1454	1.98
2.0	"	7 "	1461	1.99
2.0	"	14 "	1466	1.99
2.0	"	42 "	1449	1.97

Tab. 5 Abhängigkeit der Fällungsmenge von der Alterungsdauer einer 0.04 m Na_2WO_4 -Lösung bei der Azidifikation 2.0

Bei längerem Stehen einer auf die Azidifikation 2.0 angesäuerten wäßrigen Natriumwolframatlösung wird der Endpunkt der Alterung erreicht. In einer solchen Lösung mit einer Alterungsdauer von 42 Tagen hat sich bereits ein geringer Teil des Wolframats als schwerlösliches polymeres Wolframoxidhydrat ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)_n abgeschieden, so daß sich die mit TPP-Bromid fällbare Niederschlagsmenge wieder verringert.

2.4 Fällung von gekochten angesäuerten Wolframatlösungen mit Tetraphenylphosphonium-Ionen

Der Alterungsprozeß angesäuerter wäßriger Natriumwolframatlösungen kann durch Temperaturerhöhung wesentlich beschleunigt oder auch verändert werden. Am schnellsten fällt aus den stärker angesäuerten Lösungen das gelbliche Wolframoxidhydrat als Endprodukt der Alterung aus, wenn sie für einige Zeit am

Sieden gehalten werden. Der schematischen Darstellung der bisher bekannten Gleichgewichte in angesäuerten Wolframatlösungen entsprechend, hängt das Endprodukt der Alterung von der Azidifikation der Lösung ab. Nur bei Azidifikationen von ungefähr 2 und höher scheidet sich letztlich das Wolframoxidhydrat ab, während bei der Azidifikation 1.50 das Metawolframat und bei der Azidifikation 1.16 das Parawolframat in den ausgeruhten Lösungen als Hauptbestandteil vorliegt. Zur Untersuchung der durch Temperaturerhöhung beschleunigten oder veränderten Alterung werden die auf die verschiedenen Azidifikationen angesäuerten Wolframatlösungen einige Zeit am Rückflußkühler gekocht und anschließend mit TPP-Bromidlösung versetzt. Auf diese Weise können die mit TPP-Kationen fällbaren Spezies isoliert werden.

Auf die Azidifikationen 1.0 bis etwa 3.0 angesäuerte Natriumwolframatlösungen können 2 Stunden am Rückfluß gekocht werden, ohne daß bereits eine Abscheidung von Wolframoxidhydrat erfolgt. Mit steigender Azidifikation muß die Siededauer verkürzt werden, um die Umwandlung von Isopolywolframat in das Wolframoxidhydrat zu verhindern. Eine Wolframatlösung mit der Azidifikation 5.0 wird nur noch 30 min. am Sieden gehalten, während aus einer Lösung mit der Azidifikation 10.0 schon nach einigen Minuten Siededauer Wolframoxidhydrat abgeschieden wird.

Alle Lösungen werden sofort nach dem Ansäuern zum Sieden erhitzt. Nach der angegebenen Siededauer werden sie in der Hitze gefällt, durch Stehenlassen auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei sich die Niederschläge außer in Lösungen der Azidifikation 1.0 unter Bildung einer klaren überstehenden Lösung absetzen, und filtriert. Die Trübung der bei der Azidifikation 1.0 gefällten Lösung weist daraufhin, daß die Fällung des in der Lösung enthaltenen Wolframs nicht vollständig ist. Durch Verdoppelung der vor dem Kochen zugesetzten Säuremenge nimmt die Niederschlagsmenge stark zu, bei weiterer Erhöhung der Azidifikation auf den Wert 3.0 wird der Grenzwert der Fällung erreicht. Bei noch höheren Azidifikationen

nimmt dagegen die mit TPP-Kationen ausfällbare Wolframmenge durch eine teilweise Wolframoxidhydrat-Abscheidung wieder ab. In Tabelle 6 sind die bei verschiedenen Azidifikationen aus den gekochten Wolframatlösungen isolierbaren Niederschlagsmengen angegeben.

Azidifikation	Eingesetzt mg W	Siededauer Std.	Fällungs- gewicht (mg)	mg Fällung
				mg W(eingesetzt)
1.0	735.4	2	974	1.32
2.0	"	2	1468	1.99
3.0	"	2	1484	2.02
5.0	367.7	0.5	733	1.99
10.0	183.9	0.5	(WO ₃ · H ₂ O) _n	-

Tab. 6 Abhängigkeit der Fällungsmenge von der Azidifikation einer nach dem Ansäuern gekochten 0.04 m Na₂WO₄-Lösung

Der deutliche Unterschied in der Fällungsmenge bei der Azidifikation 1.0 gegenüber höheren Azidifikationen läßt auf unterschiedliche Zusammensetzung der Fällung schließen. Die Abnahme bei sehr hohen Azidifikationen ist sicher auf die Abscheidung von Wolframoxidhydrat zurückzuführen, wie die zunehmende Gelbfärbung beweist. Ob aus den gekochten Lösungen andere Verbindungen gefällt werden als aus den nicht erhitzten, kann aus der Fällungsmenge nicht geschlossen werden.

3. Schwingungsspektroskopische Untersuchung von Isopolywolframaten

Schwingungsspektroskopische Methoden werden einerseits zur Charakterisierung von Verbindungen eingesetzt und ermöglichen andererseits Aussagen über ihren strukturellen Aufbau.

Auf dem Gebiet der Polyanionenchemie liegen einige Arbeiten vor, in denen versucht wird, die Schwingungsspektren von Polyanionen zuzuordnen (73-76). Durch den Vergleich zahlreicher Spektren konnten von W.P. Griffith (77) und R. Mattes (78,79) die Frequenzbereiche von Gruppenschwingungen innerhalb der Polyanionenstrukturen angegeben werden, die durch die Symmetrie der Baugruppen und die Bindungsstärken innerhalb der Baugruppen bestimmt werden. Die einzige vollständige Normalkoordinatenanalyse wurde auf diesem Gebiet bisher an Polyanionen mit der M_6O_{19} -Baugruppe durchgeführt (80,81). Sie ermöglichte eine eindeutige Zuordnung der Metall-Sauerstoff-Valenz- und Deformationsschwingungen sowie die Berechnung der Kraftkonstanten. Außerdem wurde die Aufnahme von Schwingungsspektren zur Untersuchung von Aggregationsgleichgewichten in wäßriger Lösung herangezogen (13,77,82-84).

Im allgemeinen sind die Schwingungsspektren der Polyanionen charakteristisch für einzelne Spezies, sofern sie sich in ihrem strukturellen Aufbau genügend unterscheiden. Weniger deutliche Unterschiede können auftreten, wenn Isomere vorliegen, wie sie z.B. bei der "Keggin"-Struktur (50-52) nachgewiesen wurden. Die Schwingungsspektren sind trotz der großen Anzahl von Atomen in den Polyanionen durch mehrfache energetische Entartungen relativ bandenarm. Bei abnehmender Symmetrie und durch starke Verzerrungen der Strukturen steigt die Zahl der beobachteten Schwingungsfrequenzen. Die Spektren können durch hohen Kristallwassergehalt und durch die Art des Kristallgitters beeinflußt werden. Der Kristallgittereinfluß wird durch statische Feldeffekte, die zu einer Reduzierung der Symmetrie des Polyanions führen können und durch die

Möglichkeit der Koppelung der Gitterschwingungen mit den inneren Schwingungen des Polyanions verursacht. Er macht sich in den Raman-Spektren meist stärker bemerkbar als in den IR-Spektren und ist nach R. Mattes (78) umso geringer, je niedriger die Symmetrie des Oxoanions ist.

Die Schwingungsspektren der bisher bekannten freien Polysäuren sind mit denen ihrer Alkalisalze weitgehend identisch, d.h. der Einfluß der Kationen auf die Polyanionen-Spektren ist gegenüber dem Kristallgittereinfluß gering. Wird ein Kationeneinfluß beobachtet, so ist er bei niedrigen Wellenzahlen größer als im höherfrequenten Bereich.

Die in den IR- und Raman-Spektren auftretenden Frequenzen können, wie oben erwähnt, aufgrund des Aufbaus der polynuklearen Oxoanionen aus Gruppen von Koordinationspolyedern zu Gruppenfrequenzen zusammengefaßt werden. Diese Koordinationspolyeder sind jeweils durch ein bestimmtes Koordinationsverhältnis von Metallatom zu Sauerstoffatom gekennzeichnet, das für die Wolframate von 1:6 bis 6:1 variieren kann. Die Lage der Gruppenfrequenzen wird bei gegebenem Metallatom (Wolfram) im wesentlichen durch die Symmetrie der Gruppen WO_n oder W_nO bestimmt.

Alle bisher strukturell aufgeklärten polynuklearen Wolframate sind aus WO_6 -Oktaedern aufgebaut. Dies führt dazu, daß in der Gesamtstruktur eines Polywolframations zwischen verschiedenen W-O- und W-O-W-Bindungen und deren Schwingungen zu unterscheiden ist. Die Bindungen der endständigen Sauerstoffatome in den WO_n -Gruppen besitzen einen höheren π -Bindungsanteil und damit stärkeren Doppelbindungscharakter als in den entsprechenden Cr- und Mo-Bindungen, d.h. die stärkere Überlappung der p-Orbitale des Sauerstoffs mit den d-Orbitalen des Wolframs führt zu höheren Schwingungsfrequenzen und größeren Kraftkonstanten.

Die WO_n -Gruppen ergeben in Abhängigkeit von n charakteristische Valenz- und Deformationsschwingungen. Für $n = 2$ und 3 ist

dabei zwischen symmetrischer und asymmetrischer Valenzschwingung zu unterscheiden, wobei in den Polywolframaten die erstere gegenüber der letzteren stets energiereicher ist. Die symmetrischen Valenzschwingungen ergeben im Raman-Spektrum sehr intensive und charakteristische Peaks. Die Anzahl der Schwingungen endständiger Sauerstoffatome und ihre IR- bzw. Raman-Aktivität wird durch die lokale Symmetrie der Sauerstoffkoordination gegeben. Zusätzliche intensitätsschwache Schwingungen können durch die Symmetrie des Polyanions und durch die Lage- oder Faktorgruppe auftreten. Eine Übersicht über die Frequenzbereiche, in denen die Valenzschwingungen endständiger WO_n -Gruppen mit $n=1, 2$ und 3 beobachtet werden, gibt R. Mattes (78) an:

$n = 1$	$n = 2, C_{2v}$	$n = 3, C_{3v}$
970 - 1050	V_s 930 - 970 V_{as} 880 - 920	V_s 900 - 940 V_{as} 810 - 860

Tab. 7 Valenzschwingungsbereiche (cm^{-1}) endständiger WO_n -Gruppen in Wolfram-(VI)-Oxoanionen

Daraus ergibt sich, daß mit steigender Anzahl der an das Wolframatom gebundenen Sauerstoffatome eine Verschiebung der Schwingungsfrequenzen nach kleineren Werten erfolgt, entsprechend einer Abnahme der formalen Bindungsordnung.

Die Kraftkonstanten der Deformationsschwingungen sind im allgemeinen wesentlich kleiner als die der Valenzschwingungen. Die energiereichsten Deformationsschwingungen werden oberhalb von 300 cm^{-1} beobachtet, meistens liegen sie aber wahrscheinlich im Bereich von 200 bis 300 cm^{-1} .

In den Polywolframationen-Strukturen können die Sauerstoffatome außerdem ein- oder mehrfach verbrückende Funktionen

zwischen den schweren Wolframatomen übernehmen. Die Schwingungen derartiger Baugruppen werden in erster Näherung allein durch die Bewegungsrichtung der leichteren Sauerstoffatome charakterisiert. Die Lage und Intensität dieser Schwingungen hängt stark von den Bindungslängen und vom Bindungswinkel am Sauerstoffatom ab. Aus der jeweiligen lokalen Symmetrie der möglichen Koordinationen W_2O , W_2O_2 , W_3O und W_4O der verbrückenden Sauerstoffatome lassen sich wiederum die IR- und Raman-aktiven Schwingungen ableiten (78).

Die Valenzschwingungsfrequenzen der Sauerstoffatome, die die WO_6 -Koordinationsoktaeder über lineare W-O-W-Brücken mit der lokalen Symmetrie $D_{\infty h}$, d.h. über gemeinsame Ecken verknüpfen, liegen bei 800 bis 900 cm^{-1} . Demgegenüber liegen die Valenzschwingungsfrequenzen der kantenverknüpfenden Sauerstoffatome in den Baugruppen $W \begin{smallmatrix} O \\ < \\ O \end{smallmatrix} W$ mit der lokalen Symmetrie D_{2h} bei etwas niedrigeren Werten. Die Valenzschwingungen der gewinkelten $W \begin{smallmatrix} & O & \\ & \diagdown & / \\ & O & \end{smallmatrix} W$ -Brücken (lokale Symmetrie C_{2v}) treten bei $700 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$, bzw. $500 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ auf. Alle Valenzschwingungen von verbrückenden Sauerstoffatomen werden unterhalb der Schwingungsfrequenzen endständiger Sauerstoffatome beobachtet, und die entsprechenden Deformationsschwingungsfrequenzen sind noch weiter in den langwelligen Bereich des Spektrums verschoben.

Eine Verzerrung der Polyanionenstruktur, z.B. durch Verschiebung der Wolframatomte in Richtung auf die endständigen Sauerstoffatome, führt in den IR- und Raman-Spektren zu einer Verbreiterung der Banden, während die Erhöhung der negativen Ladung eines Polyanions eine Bandenverschiebung nach längeren Wellen verursacht.

3.1 IR-Spektren der Tetraphenylphosphonium-Isopoly- wolframatzfällungen

Das Hauptproblem bei der Untersuchung der mit TPP-Kationen fällbaren Isopolywolframationen liegt darin, daß in den meisten Azidifikationsbereichen Gleichgewichte verschiedener Polyanionen auftreten, aus denen oft nur Gemische von TPP-Isopolywolframaten isolierbar sind, deren chemische Analyse keinen Aufschluß über die tatsächlich vorliegenden aggregierten Wolframate liefert. Außerdem sinkt die Ausbeute rasch mit abnehmender Azidifikation, so daß präparativ und analytisch verwertbare Mengen bei kleinen Azidifikationen selbst durch mehrfache Wiederholung der Ansätze nur schwierig zu erhalten sind. Für die Untersuchung der ausgefällten Niederschläge auf ihre Einheitlichkeit, bzw. auf das Vorliegen von Gemischen, bietet sich daher neben Kristallpulveraufnahmen insbesondere der Einsatz schwingungsspektroskopischer Methoden an. Die Gemische fallen durch ihre häufig rasche Bildung meist als amorphe Pulver an und lassen sich daher am besten durch die Aufnahme ihrer IR-Absorptionsspektren identifizieren. Daneben liefert die Raman-Spektroskopie, insbesondere bei kristallinen Produkten, ebenfalls wertvolle Aussagen über die Zusammensetzung der Fällungen und gibt die Möglichkeit eines Vergleiches von Feststoff- und Lösungsspektren bei den reinen Substanzen.

Die IR-Absorptionsspektren der unter den verschiedenen Bedingungen isolierten Gemische von TPP-Isopolywolframaten werden im Bereich 4000 bis 600 cm^{-1} mit dem Spektralphotometer IR-7 der Fa. Beckman aufgenommen. Das Gerät arbeitet im Doppelstrahlverfahren mit einem NaCl-Prismen-Gitter-Doppelmonochromator und einem Vakuumthermoelement als Strahlungsempfänger. Bei einer Wellenzahl von 1000 cm^{-1} beträgt die Auflösung 0.3 cm^{-1} .

Im langwelligen Bereich von 95 bis 650 cm^{-1} werden die Spektren mit dem Beckman-Spektralphotometer IR-11, das ebenfalls im Doppelstrahlverfahren arbeitet, registriert. Dieses Gerät ist mit einem Filter-Gitter-Einfachmonochromator ausgestattet. Als Strahlungsquelle dient eine Hg-Hochdrucklampe und als Strahlungsempfänger eine Golay-Zelle mit Diamantfenster. Die Auflösung beträgt in dem angegebenen Meßbereich $0.5\text{ bis }1\text{ cm}^{-1}$.

Für die IR-Transmissionsmessungen an den Fällungen wird als Probentechnik die Herstellung von Suspensionen gegenüber der von Preßlingen bevorzugt, da Versuche eine Empfindlichkeit der Wolframatfällungen gegenüber höheren Drucken ergeben haben. Die Gemische werden in dem als Suspensionsmittel dienenden Nujol gemörsert, im Bereich $95\text{ bis }650\text{ cm}^{-1}$ zwischen Polyäthylenplatten und im Bereich $600\text{ bis }4000\text{ cm}^{-1}$ zwischen NaCl-Platten mit einer Geschwindigkeit von $20\text{ cm}^{-1}/\text{min.}$ aufgenommen.

Die registrierten IR-Spektren enthalten neben den zur Identifizierung der Isopolywolframatgemische dienenden charakteristischen Anionenbanden die Banden des TPP-Kations und die Nujol-Banden. Letztere wirken nicht störend, da sie hauptsächlich in den Bereichen $1350\text{ bis }1500\text{ cm}^{-1}$ und $2800\text{ bis }3000\text{ cm}^{-1}$ liegen und sich nicht mit den Anionenbanden überlagern. Das TPP-Kation weist in dem für die polynuklearen Wolframationen charakteristischen Bereich von etwa $200\text{ bis }1100\text{ cm}^{-1}$ einige Banden auf, die zunächst eindeutig festgelegt werden müssen. Das im Handel erhältliche TPP-Bromid (zur Synthese, Merck) wird hierzu aus Wasser umkristallisiert und, wie oben beschrieben, als Nujolsuspension vermessen (siehe Abbildung 6).

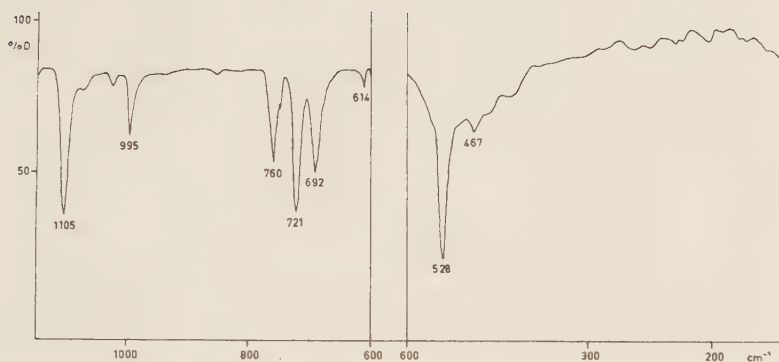


Abb. 6 IR-Spektrum des TPP-Bromids

Die IR-Spektren von TPP-Halogeniden wurden bereits von mehreren Autoren (85-89) aufgenommen und auch zugeordnet. Die in der Literatur angegebenen Bandenlagen sind in der Tabelle 8 den eigenen Meßwerten in dem Bereich, in dem Überlagerungen mit den Polyanionenbanden zu erwarten sind, gegenübergestellt. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Wellenzahlwerte.

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß sich die **Schwingungs-** frequenzen des Kations bei Variation des Halogenidanions nur geringfügig ändern. Störende Koinzidenzen von Kation- und Anionbanden können im Bereich von 680 bis 770 cm^{-1} und durch eine sehr starke Kation-Absorptionsbande bei 528 cm^{-1} auftreten. Es zeigt sich, daß die Kationbanden in den TPP-Isopolywolframaten, unabhängig von dem jeweils vorliegenden Anion sehr lagekonstant sind.

$(C_6H_5)_4PJ$		$(C_6H_5)_4PCl^{1)}$	$(C_6H_5)_4PBr$	
(86)	(85,87)	(88)	(85) ²⁾	eigene Messung
1190 w	1186 vw		1179 w	1184 w
1169 w	1160 w		1149 w	1157 w
1106 vs	1105 vs		1106 vs	1105 vs
1065 m			1074 m, sh	1070 m, sh
1028 m	1024 w		1030 w	1025 m
1001 s	994 m		995 m	995 s
912 w	922 w		932 vw	
845 m	843 w		852 w	854 w
750 vs	747 s		762 s	760 vs
745 vs	743 s		750 m	749 m
722 vs	716 vs		722 vs	721 vs
685 vs	683 vs	687 s	690 vs	692 vs
614 m		611 w		614 m
523 vs	526 s	526 vs	529 vs	528 vs
		486 vw	473 w, br	467 w, br
446 m	448 m	454 vw		
420 vw		431 w		435 w
	395 vw			395 w
324 w				
303 w				
283 w	293 w	283 w		286 w
	264 w	270 w		261 w, br
	239 w			227 w, br
				222 w, br
	194 m			202 w, br

Tab. 8 IR-Banden (cm^{-1}) von TPP-Halogeniden

1) Meßwerte nur unterhalb $700\ cm^{-1}$ angegeben

2) als Dihydrat vermessen

vs= sehr stark, s= stark, m= mittel, w= schwach,

vw= sehr schwach, sh= Schulter, br= breit

Zur vollständigen Charakterisierung der schwingungsspektroskopischen Eigenschaften einer Substanz müssen die IR- und Raman-Spektren herangezogen werden. Die beste Möglichkeit zur systematischen Untersuchung der TPP-Isopolywolframatfällungen besteht jedoch zunächst in der Aufnahme der IR-Absorptionsspektren. Zur Interpretation sind die Spektren von Kristallpulvern ausreichend, obwohl bei reinen, hoch symmetrischen Verbindungen durch Einkristallmessungen eine Zuordnung erleichtert wird.

Die Identifizierung der in den ausgefällten Gemischen auftretenden Isopolywolframate erfolgt durch Vergleich mit den Spektren bisher bekannter Polywolframationen, so daß auch neu auftretende Spezies eindeutig durch ihr abweichendes Spektrum erkannt werden können.

3.1.1 IR-Spektren der Fällungen frisch angesäuerter Natriumwolframatlösungen des Azidifikationsbereiches 0.1 bis 10.0

Die IR-Absorptionsspektren sämtlicher Fällungen werden im Bereich von 95 bis 4000 cm^{-1} registriert. Der für die Identifizierung der Polywolframationen wichtige Wellenzahlbereich liegt bei 140 bis 1100 cm^{-1} . Entsprechend der Variation der Azidifikation bei der Herstellung der einzelnen Fällungen zeigt sich in den IR-Spektren ein Gang durch das Auftreten von Gemischen, deren Zusammensetzung eine Funktion der Azidifikation ist.

Die IR-Spektren einiger charakteristischer Fällungen sind in der Abbildung 7 wiedergegeben.

Die charakteristischen IR-Banden (Wellenzahlen) aller untersuchten TPP-Isopolywolframatfällungen, die aus frisch angesäuerten Na_2WO_4 -Lösungen erhalten werden, sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

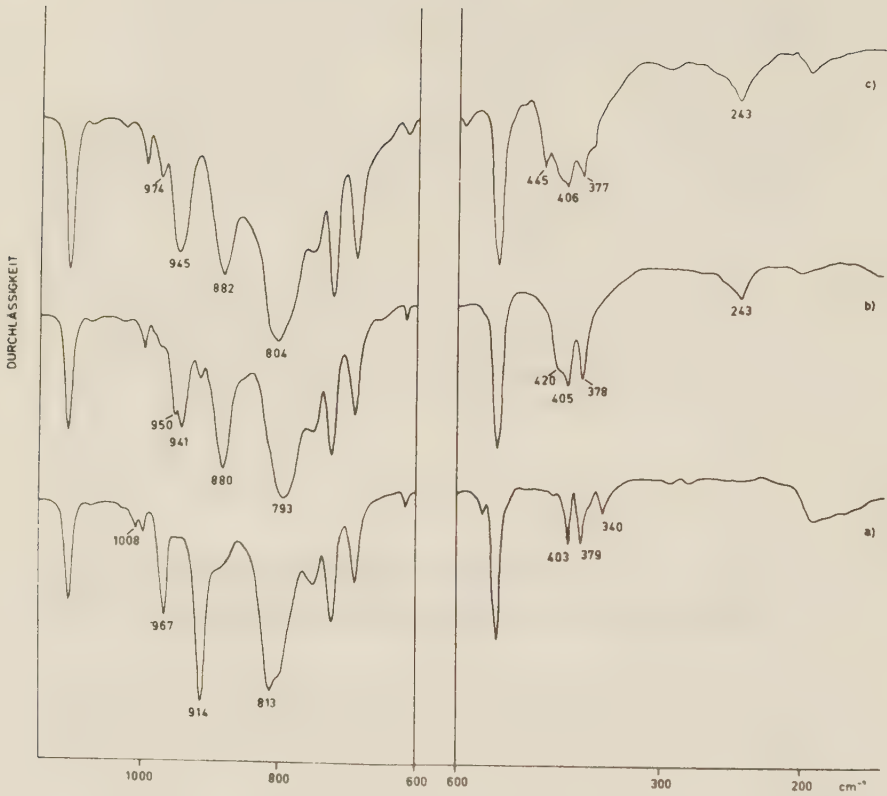


Abb. 7 a,b,c IR-Spektren der Fällungen frisch angesäuerter Na_2WO_4 -Lösungen bei den Azidifikationen
a) 0.1 b) 0.6 c) 1.2

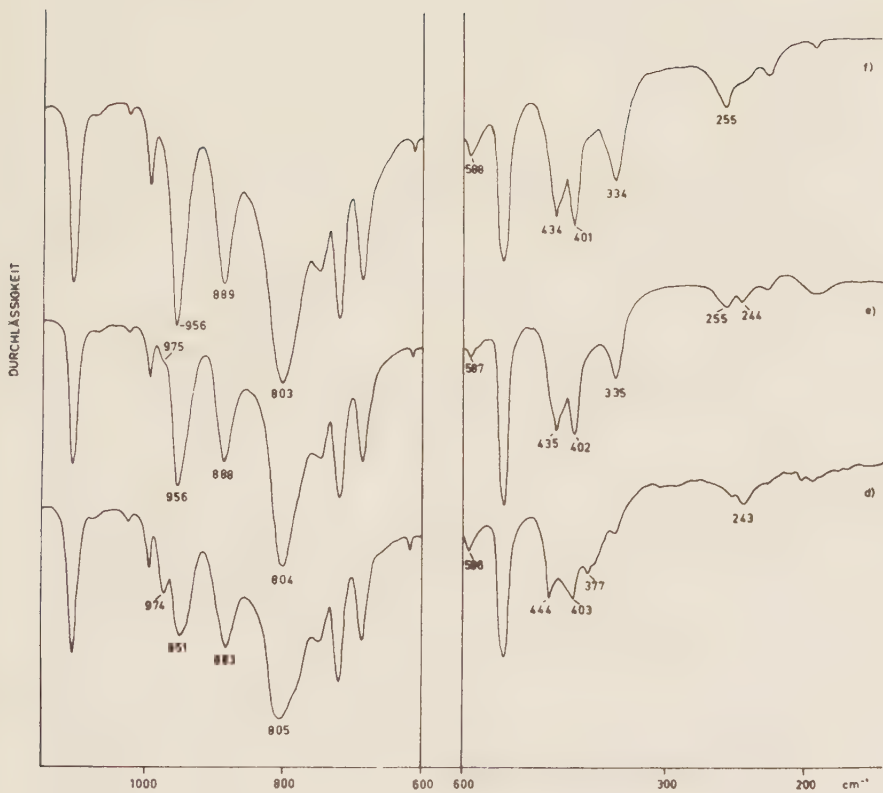


Abb. 7 d,e,f IR-Spektren der Fällungen frisch angesäuerter Na_2WO_4 -Lösungen bei den Azidifikationen
d) 1.4 e) 1.6 f) 3.0

Az.	IR - Absorptionsbanden													
0.1	1008	967	914	813	(800)		403	379	340					
0.2	1009	969	914	881	814 (798)		402	378	340					
0.4	1007	963	914	881	811 (800)		402	379	340					
0.6		(972)	(950)	941	(914)	880	793		(420)	405	378		(243)	
0.7		(971)	(950)	943	(914)	881	795		(420)	403	376		244	
0.8		(970)	(951)	941		880	790		(419)	403	377		243	
1.0		973	(950)	943		880	796	(444)	(415)	407	377		244	
1.2		974		945		882	804	445	(422)	406	377		243	
1.4		974		951	(941)	883	805	(586)	444					
1.6		(975)	956			888	804	(587)	(444)	435	402	335	(255)	(244)
1.8			956			889	805	588		435	401	335	256	
2.0			956			889	804	588		436	402	335	256	
2.2			956			889	805	589		436	405	335	255	
3.0			956			889	803	588		434	401	334	255	
4.0			955			887	803	588		434	401	334	255	
5.0			957			889	805	588		435	402	335	256	
6.0			954			887	800	588		434	400	334	255	
10.0			957			890	802	586		433	399	334	255	

Tab. 9 Charakteristische IR-Banden (cm^{-1}) der TPP-Isopolymolybdatgemische in Abhängigkeit von der Azidifikation bei $c = 0.04 \text{ m}$ (nur Anionenbanden)
(schwache Banden und Schultern sind eingeklammert)

Bereits bei der geringsten Azidifikation von 0.1 weist das IR-Spektrum charakteristische Banden auf, die ein bisher unbekanntes Isopolywolframation anzeigen. Es ist durch zwei besonders intensive und scharfe Banden bei 967 und 914 cm^{-1} gekennzeichnet. Daneben tritt bei Anwesenheit dieses Poly-anions immer eine Bande bei 1008 cm^{-1} als frequenzhöchste Anionenbande auf, die eher auf die Valenzschwingung einer stark verkürzten, endständigen W-O-Bindung als auf eine Deformationsschwingung, an der die OH-Gruppierung beteiligt ist, zurückgeführt werden kann. Die IR-Banden aller bisher bekannten Isopolywolframationen liegen unterhalb von 1000 cm^{-1} . Im Bereich der Schwingungen kantenverbrückender Sauerstoffatome erscheint bei etwa 800 cm^{-1} eine breite, sehr intensive Absorptionsbande, die ihr Maximum bei 813 cm^{-1} und eine Schulter bei etwas unterhalb von 800 cm^{-1} aufweist. Eine weitere starke Schulter bei etwa 890 cm^{-1} könnte auf eine zweite Spezies hinweisen. Im Deformationsschwingungsbereich treten zwei Banden mit gleicher Intensität bei 403, bzw. 379 cm^{-1} und eine Bande geringer Intensität bei 340 cm^{-1} auf. Diese Dreiergruppe von Absorptionsbanden ist für das neue Isopolywolframation charakteristisch.

Schon bei Steigerung der Azidifikation auf den Wert 0.2 zeigen schwache Banden oder Schultern bei 940 bis 950 cm^{-1} einen zunehmenden Anteil einer weiteren Polywolframatspezies an den Fällungen an. Parallel dazu verstärkt sich die zuvor bei 890 cm^{-1} beobachtete Schulter zu einer schwachen Bande bei 881 cm^{-1} . Die starke, breite Bande bei ungefähr 800 cm^{-1} hat jetzt zwei Schwerpunkte bei 811 und etwas unterhalb von 800 cm^{-1} . Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß die Absorptionsbande bei 811 bis 812 cm^{-1} eher dem obigen neuen Polywolframation zuzuordnen ist. Im Deformationsschwingungsbereich sind noch keine Veränderungen zu erkennen. Angenähert gleiche IR-Spektren werden bei Azidifikationen bis 0.4 erhalten.

Bei der Azidifikation 0.6 hat sich dann das Mischungsverhältnis zwischen dem neuen Polyanion und dem zuvor nur als Nebenprodukt auftretenden Polywolframation völlig zugunsten des

letzteren verschoben. Die vorher starken Banden bei 967 und 914 cm^{-1} sind bei dieser Fällung nur noch als Schultern oder schwache Banden zu erkennen. Die schwache Bande bei 340 cm^{-1} wird jetzt nicht mehr beobachtet, so daß im langwelligen Bereich nur noch zwei charakteristische Banden (405 und 378 cm^{-1}) verbleiben. Hinzu kommt eine Deformationsschwingung bei 243 cm^{-1} .

Das bei der Azidifikation 0.6 dominierende Polywolframation bleibt Hauptbestandteil aller isolierten Gemische bis etwa zur Azidifikation 1.4. Bei diesem Isopolywolframation kann es sich um das einfach protonierte "echte" Metawolframation $[\text{HW}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{5-}$ handeln. Es ist im Bereich der Schwingungen endständiger Sauerstoffatome gekennzeichnet durch eine verbreiterte Bande bei 940 bis 950 cm^{-1} . Diese Bande hat in den Fällungen meist ihr Maximum bei 941 cm^{-1} , während auf der kurzwelligen Flanke eine Schulter bei etwa 950 cm^{-1} erscheint. Bemerkenswert ist, daß sich dieses Intensitätsverhältnis in verschiedenen, in diesem Azidifikationsbereich präparierten Proben, verschieben kann. Dies deutet daraufhin, daß hier eine weitere Spezies in Erscheinung tritt, deren IR-Absorptionen aber sehr ähnlich denen des protonierten "echten" Metawolframations sind. Die Absorptionsbande, die auf Schwingungen eckenverbrückender Sauerstoffatome zurückzuführen ist, bleibt dagegen eindeutig in ihrer Lage (881 cm^{-1}) und von annähernd konstanter Intensität. Parallel zur Änderung der Bande bei 940 bis 950 cm^{-1} verschiebt sich das Maximum der Absorptionsbande der Schwingungen kantenverbrückender Sauerstoffatome bei etwa 800 cm^{-1} , so daß die beiden nebeneinander auftretenden Polywolframationen durch zwei verschiedene Bandenpaare, 942 und 785 cm^{-1} , bzw. 952 und 797 cm^{-1} , charakterisiert sind. Eine Schulter bei 420 cm^{-1} , die verstärkt als Bande im Deformationsschwingungsbereich für das "echte" Metawolframation typisch ist, scheint zum IR-Spektrum beider Spezies zu gehören.

Eine bei den Fällungen des Azidifikationsbereiches 0.6 bis 0.8 neben einer schwachen Bande bei 914 cm^{-1} auftretende Schulter bei 970 cm^{-1} ist auf einen geringen Anteil des obigen

neuen Isopolywolframations zurückzuführen. Tritt aber im Bereich der Schwingungen endständiger Sauerstoffatome bei 974 cm^{-1} in Fällungen der Azidifikation 1.0 bis 1.6 eine schwache Bande getrennt auf, so handelt es sich um eine weitere Mischungskomponente. Mit steigender Intensität dieser Bande verstärkt sich im langwelligen Bereich des IR-Spektrums eine Bande bei 444 cm^{-1} . Außerdem gibt sich eine veränderte, kantenverbrückende Sauerstoffschwingung durch eine kurzwellige Schulter (813 cm^{-1}) der breiten Bande bei etwa 800 cm^{-1} deutlich zu erkennen. Diese drei Banden (974 , 813 und 444 cm^{-1}) sind die intensivsten Banden, die das bisher nur aus organischen Lösungsmitteln hergestellte Hexawolframation charakterisieren. Es handelt sich entsprechend der Zuordnung von R. Mattes, H. Bierbüße und J. Fuchs (80,81) um die drei IR-aktiven Banden ν_{12} , ν_{13} und ν_{15} des $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ -Anions, die alle zur Symmetrieklasse F_{1u} gehören.

Dementsprechend wird auf diesem Wege erstmals nachgewiesen, daß das Hexawolframation $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ auch aus wäßriger Lösung isolierbar ist. Die Fällbarkeit des Hexawolframations aus frisch angesäuerter wäßriger Na_2WO_4 -Lösung mit TPP-Kationen ist den IR-Spektren folgend im Azidifikationsbereich 1.2 bis 1.4 am günstigsten. Die Intensitäten der charakteristischen Banden des Hexawolframats lassen erkennen, daß es in den bei diesen Azidifikationen erhaltenen Fällungen seine maximale Konzentration erreicht. Dominierende Bestandteile sind daneben auch in diesem Bereich die beiden Polywolframatspezies, deren Spektren eine gewisse Ähnlichkeit mit dem des "echten" Meta-wolframations aufweisen.

Aus Lösungen der Azidifikation 1.6 ist das Hexawolframation mit TPP-Kationen nicht mehr fällbar, wie aus dem Fehlen der drei typischen Banden zu erkennen ist. TPP-Fällungen dieser Lösungen zeigen das gleiche IR-Absorptionsspektrum wie alle Fällungen, die aus Lösungen mit Azidifikationen bis zu 10.0 erhalten werden. Es weist im Valenzschwingungsbereich drei sehr starke Banden bei 956 , 888 und 804 cm^{-1} auf. Im langwelligen Bereich ist es durch eine Dreiergruppe von

IR-Absorptionen gekennzeichnet, zwei etwa intensitätsgleiche Banden bei 435 und 401 cm^{-1} und eine schwächere Bande bei 335 cm^{-1} . Anhand dieser charakteristischen Absorptionsbanden ist das in diesen Fällungen dominierende, bzw. ab der Azidifikation 1.8 allein fällbare Isopolywolframation eindeutig als das Dekawolframation, $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$, zu identifizieren (91).

3.1.2 IR-Spektren der Fällungen einer Konzentrationsreihe von Natriumwolframatlösungen der Azidifikation 1.0

Aus den IR-Spektren, die in Tabelle 10 in Abhängigkeit von der Konzentration der Ausgangslösung zusammengestellt sind, ergibt sich, daß in dem gewählten Konzentrationsbereich die mit TPP-Ionen fällbaren Polyanionen im wesentlichen durch die Azidifikation bestimmt werden.

Bei der Azidifikation 1.0 bildet das (5:24)-Wolframat im Konzentrationsbereich von 0.005 bis 0.04 m den dominierenden Bestandteil. Es tritt zusammen mit einem weiteren Isopolywolframat auf, das bereits bei der Fällung frisch angesäuerter Lösungen der Azidifikation 1.0 bei konstanter Konzentration beobachtet wird, wobei sich das Mengenverhältnis der beiden Komponenten angenähert durch die Intensitätsänderung der Banden bei 950 und 940 cm^{-1} sowie durch die Verbreiterung bzw. Verschiebung der Bande bei etwa 800 cm^{-1} ergibt.

Das Hexawolframat wird in den IR-Spektren bei kleinen Konzentrationen bis 0.02 m der Ausgangslösung noch nicht beobachtet. Erst bei einer Konzentrationserhöhung auf 0.03 bzw. 0.04 m ist es an seinen intensivsten Absorptionsbanden bei 973 und 444 cm^{-1} zu erkennen.

Der Einfluß der Konzentration der Na_2WO_4 -Lösung ist demnach gering, er äußert sich nur in einer geringfügigen Änderung des Mischungsverhältnisses der Komponenten.

Azidifi- kation	Konzentration (m)				
1.0	0.005	0.01	0.02	0.03	0.04
	(971)	(970)	(970)	(972)	973
	(953)	952	952	(951)	(950)
	942	942	943	945	943
	(913)	(913)	(913)		
	882	880	882	881	880
	795	796	799	797	796
			(785)		
		(420)	(420)	(419)	(415)
		405	403	404	403
		376	377	378	377
		(358)	(362)	361	(362)
		244	243	244	244
		193	192	191	

Tab. 10 IR-Banden (cm^{-1}) der Fällungen aus Lösungen der Azidifikation 1.0 in Abhängigkeit von der Konzentration der Na_2WO_4 -Lösung (eingeklammerte Wellenzahlwerte entsprechen abnehmender Bandenintensität, bzw. Schultern)

3.1.3 IR-Spektren der Fällungen "gealterter" angesäuerter Wolframatlösungen

Fällungen, die aus Lösungen der Azidifikation 1.0 bei der Konzentration 0.04 m nach einer Alterungszeit bis zu 4 Tagen erhalten werden, zeigen in ihrem IR-Spektrum (siehe Tabelle 11) überwiegend die Banden eines (5:24)-Wolframats.

Az.	"Alterung"							
	Stunden				Tage			
	0.5	1.0	3.0	4.0	1	2	3	4
1.0	974 (951)	(970) (950)	(969)	(970)	973 (953)	973 (951)	972 (952)	(971) (951)
	942	941	945	946 (913)	942 (915)	940 (915)	941 (917)	942 (916)
	881	880	880	882	882	880	880	880
	794	789	795	797	797	790	792	790
	(444)	(444)	(443)	(444)	444 (420)	444 (420)	445 (420)	(444) (420)
	401	403	406	403	402	403	403	403
	377	376	376	376	375	376	376	376
	(243)	(243)	243	243	243	243	243	243

Tab. 11 IR-Banden (cm^{-1}) der Fällungen angesäuerter Wolframatlösungen in Abhängigkeit von der Alterung bei der Azidifikation 1.0

Relativ unabhängig von der Alterungsdauer bleibt dieses Isopolywolframat dominierender Bestandteil. Mit zunehmender Alterungsdauer tritt allerdings auf der kurzwelligen Flanke der frequenzhöchsten Absorptionsbande (942 cm^{-1}) des (5:24)-Wolframats eine Schulter bei etwa 952 cm^{-1} auf, die sich bei Proben mit mehrtägiger Alterung zu einer Bandenspitze ausbildet. Dies kann ein Hinweis auf eine Zeitabhängigkeit der Bildung einer Wolframatspezies bei der Azidifikation 1.0 sein, die in den sofort gefällten Lösungen bei kleineren Azidifikationen als Anteil an den Fällungsgemischen gefunden wird. Als Nebenprodukte treten mit geringer Konzentration außerdem das in frisch gefällten, bei kleinsten Azidifikationen beobachtete, bisher unbekannte Isopolywolframat und das (1:6)-Wolframat, gekennzeichnet durch Schultern bzw. schwache Banden bei etwa 970 bzw. 915 cm^{-1} , auf. Ihr Anteil an den

Fällungen bleibt über den betrachteten Alterungsbereich annähernd konstant.

Das Intensitätsverhältnis der intensivsten Banden im Valenzschwingungsbereich von 700 bis 1000 cm^{-1} bleibt über den gesamten Alterungsbereich nahezu unverändert, d.h. die Intensität der drei stärksten Banden steigt zu kleineren Frequenzen hin an. Hauptprodukt nach einer Alterung der angesäuerten Natriumwolframatlösung von 4 Tagen bleibt im Gegensatz zur Alterung bei höherer Azidifikation das (5:24)-Wolframat.

Die Wellenzahlwerte der IR-Banden von Fällungen aus bei der Azidifikation 2.0 gealterten Lösungen sind in der Tabelle 12 angegeben.

Az.	"Alterung"							
	Stunden				Tage			
	0.5	1	3	4	4	7	14	42
2.0	956	955	956	955	955	954	954	954
	889	888	888	889	889	886	885	887
	804	801	801	802	803	802	800	800
	(589)	(588)	(588)	(588)				
	436	433	435	434	(434)	(433)		
	402	402	401	401	406	407	408	406
		(378)	(376)	(377)	377	378	377	376
	330	330	334	335	(337)	(335)	(337)	
	255	256	255	256	(255)			
			(245)	(244)	244	244	243	244
	(224)	(224)	(223)	(221)		(223)	(222)	(221)
	(192)	(191)	(193)	(191)				

Tab. 12 IR-Banden (cm^{-1}) der Fällungen angesäuerter Wolframatlösungen in Abhängigkeit von der Alterung bei der Azidifikation 2.0

Aus den Spektren ist zu erkennen, daß sich mit zunehmender Alterungsdauer die Intensität der frequenzhöchsten Absorptionsbande bei 955 cm^{-1} verringert, während die Intensitäten der Banden, die auf Schwingungen ecken- und kantenverbrückender Sauerstoffatome zurückzuführen sind, gleichbleiben. Bei Fällungen, die durch bis zu vierstündige Alterung erhalten werden, liegt die Intensität dieser Bande zwischen den Intensitäten der beiden benachbarten langwelligen Banden bei 888 und 802 cm^{-1} . Die geringste Intensität zeigt sie in einer Fällung, die dem Endpunkt der Alterung (6 Wochen) entspricht. Das Intensitätsverhältnis der drei frequenzhöchsten stärksten IR-Banden entspricht dann denjenigen des bisher unbekannten Isopolywolframats, dessen IR-Spektrum hier durch charakteristische Banden bei 954 und 800 cm^{-1} gekennzeichnet ist. Das (5:24)-Wolframat weist das gleiche Intensitätsverhältnis seiner drei kuzwelligsten Absorptionen auf, hat aber seine typischen Frequenzen bei 942 und 785 cm^{-1} .

Aus Lösungen, die auf die Azidifikation 2.0 angesäuert und nach kurzer Alterungsdauer gefällt werden, läßt sich demnach das Dekawolframat als Hauptprodukt niederschlagen, während durch mehrwöchiges Stehen bevorzugt ein Isopolywolframat mit verändertem Base-Säure-Verhältnis gebildet wird, das dann in den Fällungen dominiert.

Auch im langwelligen Bereich des Spektrums ist die veränderte Zusammensetzung der TPP-Fällung deutlich zu erkennen. Hier treten zunächst die für das Dekawolframat charakteristischen Banden bei 435 , 401 und 335 cm^{-1} auf. Die Intensitäten der Banden bei 435 und 335 cm^{-1} nehmen mit zunehmender Alterung der angesäuerten Ausgangslösung ab und reichen schließlich nur noch zur Ausbildung von Schultern aus, um dann letztlich ganz zu verschwinden. Dafür treten die Banden eines anderen Isopolywolframats bei 377 und 244 cm^{-1} mit zunehmender Intensität auf.

In den Fällungen der Lösungen der Azidifikation 2.0 treten somit während der Alterung über 6 Wochen insgesamt nur zwei

Hauptprodukte auf, die miteinander in einem zeitabhängigen Gleichgewicht stehen, in dem mit zunehmender Alterungsdauer die Konzentration des Dekawolframats abnimmt und die der zweiten, unbekannten Isopolywolframatspezies zunimmt. Im Vergleich mit den bei der Azidifikation 1.0 gealterten Lösungen ergeben sich hier folglich eindeutigere Verhältnisse.

3.1.4 IR-Spektren der TPP-Fällungen von gekochten angesäuerten Wolframatlösungen

Die von den TPP-Fällungen, der auf verschiedene Azidifikationen angesäuerten und anschließend gekochten Na_2WO_4 -Lösungen registrierten IR-Spektren sind in der Tabelle 13 angegeben.

Azidifikation	1.o	2.o	3.o	5.o
Siededauer (Std.)	2	2	2	0.5
Wellenzahlen	(950) 938 (920)	957	955	955
	876 (852)	889	889	889
	780	805	802	805
		(587)	(586)	(588)
		434	434	434
	421	(426)		
	404	402	401	402
	377			
		335	335	335
		256	255	254
	243	(244)	(244)	(244)
		(233)	(222)	(222)

Tab. 13 IR-Banden (cm^{-1}) der TPP-Fällungen in Abhängigkeit von der Alterung durch Kochen einer Na_2WO_4 -Lösung bei verschiedenen Azidifikationen

Das IR-Spektrum einer nach 2-stündiger Siededauer der Lösung bei der Azidifikation 1.o erhaltenen Fällung unterscheidet sich etwas von dem einer Probe, die aus frisch angesäuerter Lösung direkt gefällt wird. Sie weist nicht mehr die für das Hexawolframat charakteristischen Absorptionsbanden (insbesondere bei 444 cm^{-1}) auf. Der Hauptbestandteil dieser Fällung sollte entsprechend den intensiven Absorptionsbanden bei 938 , 876 und 780 cm^{-1} ein (5:24)-Wolframat sein. Im langwelligeren Bereich des Spektrums erscheint eine Bande bei 421 cm^{-1} neben den Banden bei 404 und 377 cm^{-1} , die auch eine

Fällung aus frisch angesäuerter Lösung zeigt, verbunden mit einer Schulter bei etwa 950 cm^{-1} und einer schwachen Bande bei 918 cm^{-1} im höherfrequenten Bereich. Dies deutet auf eine Bildung des sonst bei kleineren Azidifikationen bevorzugt ausgefällten Wolframats hin. Es ist daher möglich, daß sich dieses Wolframat beim Kochen durch partielle Umwandlung des zunächst entstehenden "echten" Metawolframats, das daneben als (5:24)-Wolframat ausgefällt wird, bildet.

Fällungsprodukt in Lösungen, die bei Azidifikationen von 2.0 bis 5.0 gekocht werden, ist nach den IR-Spektren das Dekawolframat, d.h. durch das vorherige Kochen der Lösung erfolgt gegenüber der Fällung von auf die gleichen Azidifikationen frisch angesäuerten Wolframatlösungen keine Veränderung. In diesem Azidifikationsbereich bewirkt eine Temperaturerhöhung folglich keine Umwandlung des Dekawolframats, sondern eher seine quantitative Bildung und Ausfällbarkeit mit TPP-Ionen. Im Gegensatz zu der durch mehrwöchiges Stehen gealterten Lösung der Azidifikation 2.0, bei der aus dem primär gebildeten Dekawolframation ein anderes, als TPP-Salz fällbares Isopolywolframation entsteht, ist das Dekawolframation bei diesen Azidifikationen in der Siedehitze das thermodynamisch stabilere Teilchen.

3.2 Raman-Spektren der TPP-Isopolywolframatfällungen

Die Raman-Spektren der Fällungen und der reinen TPP-Isopolywolframate werden mit einem Cary 82-Laser-Raman-Spektrophotometer registriert. Das Gerät ist für die Zerlegung der Raman-Streustrahlung mit einem Dreifach-Monochromator ausgestattet. Das Auflösungsvermögen beträgt $0,25 \text{ cm}^{-1}$ und die mechanische Wellenzahlgenauigkeit $\pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$. Zur Anregung der Raman-Streustrahlung steht ein Krypton- und ein Argon-Ionengas-Laser (Modell 165) der Fa. spectra physics zur Verfügung. Als Empfänger dient ein ITT-Photomultiplier, der seine höchste Empfindlichkeit im Blau-Grün-Bereich des Spektrums hat, so daß bevorzugt der Argon-Laser bei der Wellenlänge 488 nm als Lichtquelle eingesetzt wird. Die Registrierung aller Raman-Spektren erfolgt unter Berücksichtigung des Schubert-Faktors (90). Die Raman-Spektren der Feststoffe werden in einer 90° -Rückstreuunganordnung gemessen, wobei die Erregerstrahlung auf die in einem Kegel befindliche Substanz fokussiert werden kann.

Zur Unterscheidung der Polyanionen-Peaks von den Kationen-Peaks werden zunächst die Raman-Streulinien des TPP-Kations eindeutig bestimmt. Die Raman-Spektren des umkristallisierten und getrockneten TPP-Bromids und des entsprechenden Chlorids werden hierfür mit einer Erregerstrahlung der Wellenlänge 488 nm registriert und den von anderen Autoren (86,88) gemessenen Werten in der Tabelle 14 gegenübergestellt, wobei sich eine gute Übereinstimmung ergibt.

Die Abbildung 8 zeigt das Raman-Spektrum des kristallinen TPP-Bromids.

$(C_6H_5)_4PJ$	$(C_6H_5)_4PCl$		$(C_6H_5)_4PBr$
Goubeau (86)	Orenberg (88) ¹⁾	eigene Messungen	eigene Messungen
1190 w		1185 w	1186 w
1169 w		1168 w	1163 m
			1152 sh
1106 m		1111 m	1107 m
		1100 s	1098 s
			1076 w
		1034 s	
1028 m		1028 s	1028 s
1001 s		1002 vs	1001 vs
912 vw		933 w	935 w
845 m		857 w	863 w
750 m		767 w	764 w
722 w		729 w	727 w
	682 s	682 s	679 s
614 w	616 s	617 s	616 s
500 m	529 vw	532 vw	532 w
	480 vw		
	463 w	466 w	464 w
	435 w	440 vw	438 vw
	400 vw, br	400 vw, br	398 vw, br
345 m			
	285 w	285 w	
	281 w	279 w	282 w
	257 s	258 s	257 s
	250 w, sh	253 sh	250 sh
	209 m	210 m	208 m
	202 m	203 m	200 m
	195 w	197 w	

Tab. 14 Raman-Banden (cm^{-1}) von TPP-Halogeniden

¹⁾ Meßwerte nur unterhalb $700\ cm^{-1}$ angegeben

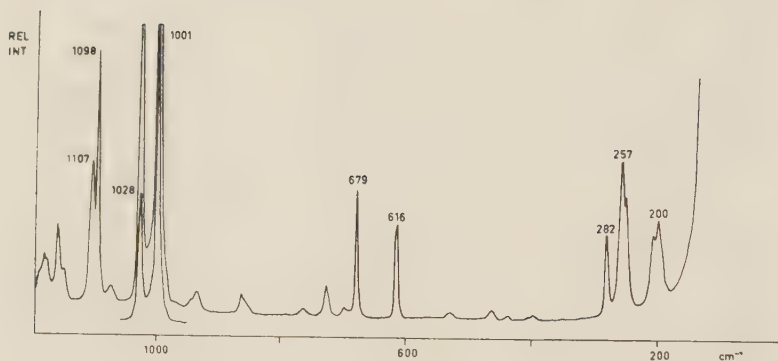


Abb. 8 Raman-Spektrum des kristallinen TPP-Bromids

Neben den IR-Spektren der Fällungen liefern die Raman-Spektren als Ergänzung wichtige Informationen für die Identifizierung der gefällten Substanzen. Für die Untersuchung der Zusammensetzung der Gemische müssen zunächst die unveränderten Fällungsprodukte in ihrer amorphen bis kryptokristallinen Form vermessen werden. Es sind daher nicht so ausgeprägte Raman-Spektren wie bei der Vermessung von Einkristallen zu erwarten, denn allgemein ergeben bereits grobkristalline Proben wesentlich höhere Absolutintensitäten der Raman-Streustrahlung als feinkörnige. Trotzdem treten die für einzelne Polyanionenspezies charakteristischen Peaks deutlich in Erscheinung.

Proben, die eine starke Fluoreszenz zeigen, werden vor Aufnahme der Raman-Spektren einige Zeit mit dem zur Messung verwendeten Laserlicht bestrahlt. Ein Ausweichen auf die langwelligere Krypton-Laser-Linie (647,1 nm) zur Verringerung der Fluoreszenz empfiehlt sich nicht, da die Spektren der

Kristallpulver dann zu intensitätsschwach werden. Eine Fluoreszenz zeigen besonders die bei geringen Azidifikationen gewonnenen Fällungen.

Die Intensitäten werden jeweils geschätzt, da wegen der großen Intensitätsdifferenz mit verschiedenen Verstärkungen gemessen wird. Die Energie des Erregerlichtes darf bei Verwendung der blaugrünen Linie (488 nm) des Argon-Lasers 80-90 mW, gemessen an der Probe, nicht übersteigen, da bei höheren Energien das organische Kation der TPP-Salze zerstört wird. Die Lage der Raman-Linien wird als Abstand vom Erregerlichtpeak in Wellenzahlen angegeben.

Polarisationsgradmessungen der Raman-Streustrahlung werden nur an den Lösungen der reinen TPP-Isopolywolframate in organischen Lösungsmitteln durchgeführt. An den Kristallpulvern sind sie nicht möglich, da das Licht bei den zahlreichen Übergängen zwischen Luft und Kristall, bzw. Körnern durch Reflexion und Doppelbrechung völlig depolarisiert wird.

3.2.1 Raman-Spektren der Fällungen frisch angesäuerter Wolframatlösungen des Azidifikationsbereiches 0.1 bis 10.0

Die Raman-Spektren der TPP-Salzgemische sind besonders im Bereich von 900 bis 1000 cm^{-1} durch intensive Banden gekennzeichnet, die auf die symmetrischen Valenzschwingungen endständiger Sauerstoffatome zurückzuführen sind und mit deren Hilfe sie identifiziert werden können. Intensive Raman-Linien bei Wellenzahlen unterhalb von etwa 100 cm^{-1} , die am schärfsten bei kristallinen Proben auftreten, werden durch Librationsschwingungen der Kristalle verursacht.

Einige der registrierten Raman-Spektren, die charakteristisch für die Veränderung der Zusammensetzung der Fällungen sind, gibt die Abbildung 9 wieder.

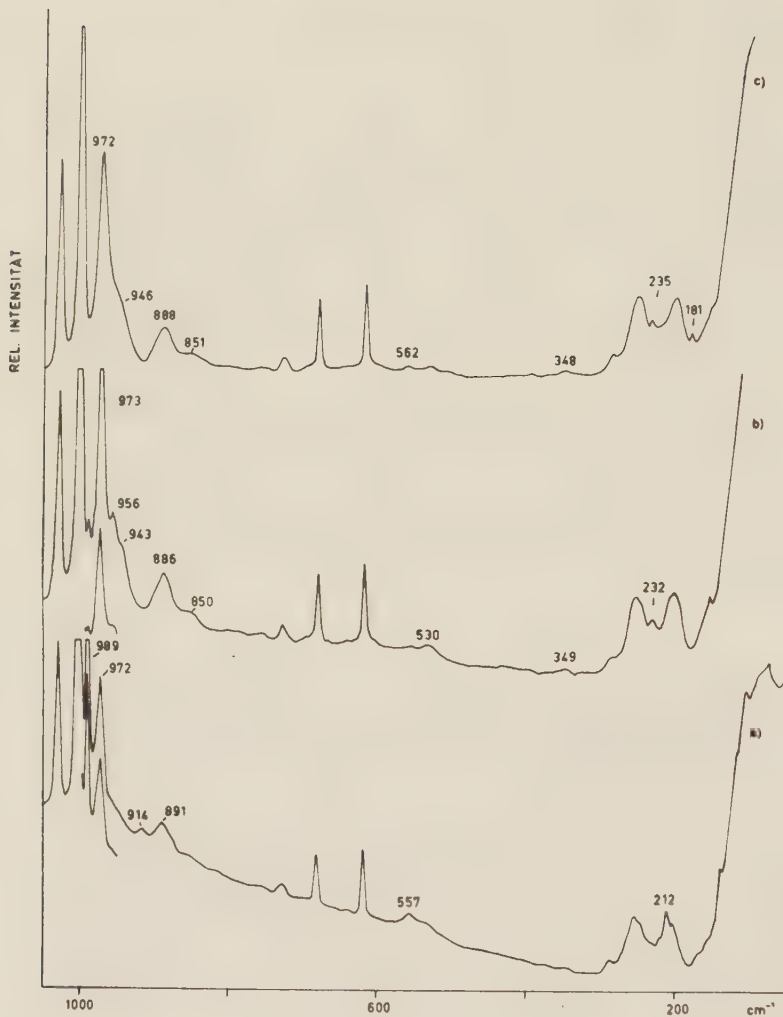


Abb. 9 a,b,c Raman-Spektren (cm^{-1}) von TPP-Isopolywolframat-Fällungen aus 0.04 m Na_2WO_4 -Lösungen der Azidifikationen
a) 0.1 b) 0.6 c) 1.2

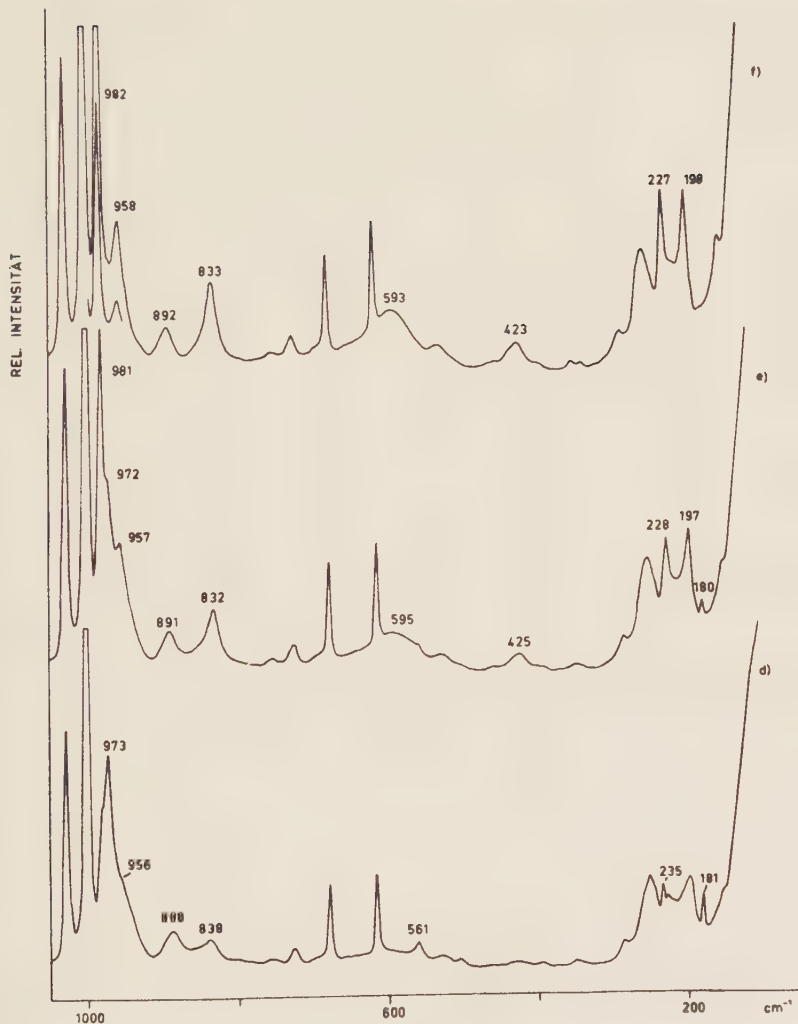


Abb. 9 d,e,f Raman-Spektren (cm^{-1}) von TPP-Isopolywolframat-Fällungen aus 0.04 m Na_2WO_4 -Lösungen der Azidifikationen
d) 1.4 e) 1.6 f) 3.0

Az.	Wellenzahlen						
o.1	989	972	914	891			557
o.2	989	972	(914)	890			555
o.6	(988)	973	956 943	886	(850)		
o.7		973	958 945	887	(855)		
o.8		973	956 945	887	(856)		
1.o		972	947	887	(852)		(561)
1.2		972	946	888	(851)		(562)
1.4	(980)	973	956	888	838		561
1.6	981	(972)	957	891	832	595	(561)
1.8	981		957	892	832	594	
2.o	981		953	890	830	590	
2.2	982		957	893	834	595	
3.o	982		958	892	833	593	
4.o	981		956	893	833	594	
5.o	982		957	893	833	595	
6.o	983		957	893	832	598	
10.o	983		960	893	833	598	

Tab. 15 Raman-Frequenzen (cm^{-1}) der Polyanionen von wolframatlösungen verschiedener Azidifikation

				212		140	106
				212		140	102
530	(349)	(232)				155	
532						157	
535	(349)	(231)				156	
	(348)	(235)			(181)	154	
	(348)	(235)			(181)	153	
505	(429)	(351)	235	(228)		181	153
	425			228	197	180	152
	422			228	198		153
(527)	422			226	196		152
530	427			229	198		154
(527)	(423)			227	198		154
	(425)			228	198		152
(527)	(424)			228	198		153
	(428)			228	198		154
	(424)			230	199		155

TPP-Isopolywolframatfällungen aus 0.04 m Natrium-

Die Wellenzahlwerte der für die verschiedenen Fällungen beobachteten Raman-Peaks sind in der Tabelle 15 zusammengestellt.

Die Fällungen bei niedrigen Azidifikationen (0.1 und 0.2) sind durch eine hochfrequente Bande bei 989 cm^{-1} charakterisiert, die nur wenig intensitätsärmer ist als die sehr starke und äußerst lagekonstante Bande der symmetrischen Ringpulsationsschwingung der monosubstituierten Benzolkerne des TPP-Kations bei 1002 cm^{-1} . Diese Raman-Linie wird sicher durch die Valenzschwingung endständiger Monoxogruppen mit hohem π -Bindungsanteil verursacht. Daneben tritt eine Bande mittlerer Intensität bei 972 cm^{-1} auf, die im IR-Spektrum bei 967 cm^{-1} liegt. Die sehr intensive, wahrscheinlich durch Schwingungen eckenverbrückender Sauerstoffatome bedingte IR-aktive Bande bei 914 cm^{-1} erscheint bei der gleichen Frequenz als typischer, aber sehr schwacher Peak im Raman-Spektrum. Etwas intensiver ist dagegen eine Bande bei etwa 890 cm^{-1} , die aber nicht charakteristisch ist, da sie bei allen isolierten TPP-Isopolywolframatfällungen auftritt. Bei Frequenzen von 600 bis etwa 750 cm^{-1} liegende Polyanionenbanden sind durch starke Kationenbanden überlagert. Dem Anion ist außerdem eine schwache Bande bei 557 cm^{-1} zuzuordnen, die nur geringfügig verschoben auch als IR-Absorptionsbande erscheint. Im niederfrequenten Bereich ist ein scharfer Peak bei 212 cm^{-1} ebenfalls auf das Polyanion zurückzuführen. Der Schwingungsbereich des Kristallgitters ist besonders bei den Fällungen niedriger Azidifikationen nicht so ausgeprägt, da die Fällungen feinkörnig sind.

Die für das bei geringen Azidifikationen dominierende Isopolywolframation gemessenen Raman-Frequenzen entsprechen keinem Raman-Spektrum eines bisher bekannten Polyanions des Wolframs. Fällungen, die bei einer oberhalb von 0.6 liegenden Azidifikation erhalten werden, weisen die Peaks dieses Wolframations nicht mehr auf. Sofern keine Koinzidenz mit der Kationenbande bei 1002 cm^{-1} vorliegt, liegt die höchste

Schwingungsfrequenz endständiger Sauerstoffatome für Proben bis zu einer Azidifikation von etwa 1.2 bei 973 cm^{-1} . Dieser intensive Raman-Peak wird von niederfrequenten Schultern oder schwachen Banden bei 945 und 955 cm^{-1} begleitet, entsprechend den auch im IR-Spektrum mit verschiedener Intensität bei diesen Frequenzen auftretenden Absorptionsbanden. Die Raman-Spektren der Fällungen dieses Azidifikationsbereiches sind charakteristisch für die protonierten "echten" Metawolframate. Da in Abhängigkeit von der Azidifikation auch im Raman-Spektrum eine geringe Intensitätsverschiebung der Banden bei 945 und 955 cm^{-1} zu beobachten ist, kann auf eine zweite Komponente geschlossen werden, deren Spektrum in den übrigen Bereichen ebenfalls sehr ähnlich dem des protonierten "echten" Metawolframats ist.

Die Spektren der Fällungen des Azidifikationsbereiches 1.0 bis maximal 1.6 zeigen zusätzliche Peaks bei 561 , 235 und 181 cm^{-1} , die nach den Raman-Spektren der bisher bekannten Isopolywolframationen dem Hexawolframation $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ zugeordnet werden. Ein Vergleich der Absolutintensitäten der Peaks zeigt, daß das Hexawolframat als Nebenbestandteil an diesen Fällungen anteilig ist. Die frequenzhöchste Schwingung der endständigen Sauerstoffatome, die für das $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ -Anion im Tetrabutylammoniumsalz bei 992 cm^{-1} beobachtet wird (80,81), koinzidiert im TPP-Salz wahrscheinlich mit dem sehr intensiven Kationen-Peak bei 1002 cm^{-1} , während sich die typische Bande bei etwa 970 cm^{-1} mit der des protonierten "echten" Metawolframats überlagert.

Aus den Raman-Spektren folgt, daß Fällungen aus Lösungen mit einer den Wert 1.4 übersteigenden Azidifikation als dominierenden Bestandteil das Dekawolframation enthalten. Dies zeigt sich an den beiden intensiven Peaks bei 982 und 957 cm^{-1} , die für das Tributylammonium-Dekawolframat bei 968 und 953 cm^{-1} gefunden wurden (91), und auf Schwingungen endständiger Sauerstoffatome zurückzuführen sind. Im langwelligen Bereich charakterisiert der Peak bei 228 cm^{-1} , der durch eine total-symmetrische Schwingung der Wolframatome verursacht wird, das Dekawolframation.

3.2.2 Raman-Spektren der Fällungen einer Konzentrationsreihe
von Natriumwolframatlösungen der Azidifikation 1.0

Die Aufnahme der Raman-Spektren der Fällungen bestätigt die Ergebnisse, die aus den IR-Spektren erhalten werden, wenn auch die Raman-Spektren aufgrund des pulverförmigen Zustandes der Proben nicht so charakteristisch sind. Die Auswertung ist aber mit Hilfe der intensivsten und substanzspezifischen Peaks möglich. Die Wellenzahlen der Raman-Linien sind aus der Tabelle 16 zu entnehmen.

Az.	Konzentration (m)				
	0.005	0.01	0.02	0.03	0.04
1.0	973 (958) (945) 888 (854) (531) (235)	973 (957) (945) 887 (850) (532) (235)	973 (957) (945) 889 (855) (535) (235) (229)	973 (945) 890 (855) (530) (235) (182)	972 948 887 (855) (532) (237) (182) (154)
	88	85	87	85	

Tab. 16 Raman-Banden (cm^{-1}) der Fällungen aus Lösungen der Azidifikation 1.0 in Abhängigkeit von der Konzentration

Die in der Konzentrationsreihe isolierten Fällungen zeigen als Hauptbestandteil jeweils das (5:24)-Wolframats an, gekennzeichnet durch eine starke Raman-Linie bei 973 cm^{-1} . Das Intensitätsverhältnis zweier schwacher Peaks bzw. Schultern bei 957 und 945 cm^{-1} verändert sich derart, daß mit steigender Konzentration der Ausgangslösung der Peak bei 957 cm^{-1} wegfällt, während die Bildung des (5:24)-Wolframats eher begünstigt wird. Das Hexawolframation ist in den Raman-Spektren der aus 0.03 und 0.04 m Lösungen erhaltenen Fällungen durch seinen charakteristischen, wenn auch bei der Azidifikation 1.0 intensitätsarmen Peak bei 182 cm^{-1} zu erkennen.

3.2.3 Raman-Spektren der Fällungen "gealterter" angesäuerter Wolframatlösungen

Veränderungen in der Zusammensetzung der ausgefällten Gemische sind bei den Alterungsversuchen an Lösungen der Azidifikation 1.0 durch Raman-spektroskopische Untersuchungen nur schwer festzustellen, da die Bandenverschiebungen und Intensitätsdifferenzen minimal sind und außerdem der Kristallisationsgrad der Fällungen sehr gering ist. Die für die einzelnen Raman-Banden gemessenen Wellenzahlen sind in der Tabelle 17 aufgeführt.

Az.	"Alterung"							
	Stunden				Tage			
1.0	0.5	1.0	3.0	4.0	1	2	3	4
	971	973	973	972	972	972	973	973
					956	955	956	957
	(948)	(950)	(948)	(947)	(943)	(943)	(947)	(945)
	887	888	888	888	887	887	887	887
	840	(850)	(853)	(853)	(853)	(853)	(858)	(857)
	561	(561)	(562)		(560)	(560)	(561)	
	(350)	(347)	(350)	(350)			(348)	(350)
	235	237	(235)	(236)	234	235	236	232
	181	182	(181)	(181)	(180)	(180)	(181)	(182)
					(154)	(156)	(155)	(157)

Tab. 17 Raman-Banden (cm^{-1}) der Fällungen angesäuerter Wolframatlösungen in Abhängigkeit von der Alterung bei der Azidifikation 1.0

Charakteristisch ist über den ganzen Alterungsbereich die frequenzhöchste Bande bei 972 cm^{-1} . Mit zunehmender Alterung der Lösung treten an der langwelligen Flanke dieser, dem(5:24)-Wolframat zuzuordnenden Raman-Linie, Schultern, bzw. schwache Peaks bei etwa 956 und 945 cm^{-1} auf, die auf vorwiegend IR-aktive Schwingungen zurückzuführen sind. Bei kleineren Wellenzahlen erfolgt eine Überlagerung von Anionen- und Kationenbanden (250 und 200 cm^{-1}), wodurch eine eindeutige Zuordnung der Banden zu bestimmten Polyanionenspezies ohne den erforderlichen Kristallisationsgrad sehr erschwert ist.

Fällungen, die nach kurzzeitiger Alterung gewonnen werden, weisen den für das Hexawolframat charakteristischen Peak bei 181 cm^{-1} auf, während eine Raman-Linie bei 235 cm^{-1} durch das (5:24)-Wolframat hervorgerufen wird. Das letztere

ist in dem betrachteten Alterungsbereich auch den Raman-Spektren zufolge das dominierende Isopolywolframatom, das sich wahrscheinlich mit einem weiteren Polyanion im Gleichgewicht befindet.

Die folgende Tabelle 18 zeigt die Raman-Banden der Fällungen, die aus "gealterten" Natriumwolframatlösungen der Azidifikation 2.0 erhalten werden.

Az.	"Alterung"							
	Stunden				Tage			
	0.5	1.0	3.0	4.0	4	7	14	42
2.0	981	982	981	982	982			982
						977	977	
					(974)		974	975
	953	957	957	957	(958)	(959)	(958)	(960)
	890	892	892	892	890	894	892	894
	830	833	833	833	(833)	(837)	(847)	
	590	594	594	594	(594)			
	(527)	(530)	(529)	(530)	(533)	(532)	(532)	(533)
	422	425	426	424	(427)			
	254	256	255	255	254			
	226	228	228	228	(228)			232
	196	198	198	198	199			
	(152)	(153)	(153)	(153)	154		(154)	(156)

Tab.18 Raman-Banden (cm^{-1}) der Fällungen angesäuerter Wolframatlösungen in Abhängigkeit von der Alterung bei der Azidifikation 2.0

Aus den nur kurze Zeit gealterten Lösungen der Azidifikation 2.0 wird, den Raman-Spektren folgend, durch TPP-Ionen ein Dekawolframat ausgefällt. Dies ist durch die sehr intensive, polarisierte Bande bei 981 cm^{-1} und durch zwei weitere polarisierte Banden bei 590 und 226 cm^{-1} charakterisiert. Daneben treten zwei Banden im Bereich der Schwingungen verbrückender Sauerstoffatome bei 892 und 833 cm^{-1} auf, deren Intensitätsverhältnis etwa $1 : 2.5$ beträgt.

Mit zunehmender Alterung der angesäuerten Lösung verbreitert sich die frequenzhöchste Raman-Bande unter Ausbildung einer langwelligen Schulter bei etwa 974 cm^{-1} , die sich weiter verstärkt und schließlich die intensivste Bande bei 977 cm^{-1} bildet. Parallel dazu verliert die depolarisierte Bande bei 833 cm^{-1} , entsprechend einer abnehmenden Dekawolframatkonzentration in den Fällungen an Intensität. Sie tritt in dem beim Endpunkt der Alterung ausgefällten Isopolywolframat ebenso wie die Banden bei 590 und 226 cm^{-1} nicht mehr auf.

Nach 6-wöchiger Alterung läßt sich ein Wolframat ausfällen, das im Bereich der Schwingungen terminaler Sauerstoffatome eine breite aufgespaltene Bande mit Intensitätsmaxima bei 982 und 975 cm^{-1} aufweist. Analog dem Gang der entsprechenden IR-Spektren zeigt sich somit auch in den Raman-Spektren eine Umwandlung des Dekawolframats in Lösungen der Azidifikation 2.0 bei mehrwöchigem Altern in ein Isopolywolframat mit verändertem Base-Säure-Verhältnis.

3.2.4 Raman-Spektren der TPP-Fällungen von gekochten angesäuerten Wolframatlösungen

Die durch längeres Sieden der angesäuerten Ausgangslösungen bedingten Veränderungen in den Raman-Spektren der Fällungen gegenüber den Fällungen aus frisch angesäuerten Lösungen sind sehr gering. Alle Raman-Frequenzen der TPP-Fällungen, die aus gekochten angesäuerten Wolframatlösungen erhalten werden, sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

Azidifikation	1.0	2.0	3.0	5.0
Siededauer (Std.)	2	2	2	0.5
Wellenzahlen	988			
		982	979	981
	973			
(956)		956	954	956
		893	892	892
885				
(853)				
		834	832	833
		594	592	590
528				
(425)		425	425	425
348				
231		229	228	229
		199	198	198
155		(154)	(154)	(154)
			118	117
			73	72

Tab. 19 Raman-Banden (cm^{-1}) der TPP-Fällungen in Abhängigkeit von der Alterung angesäuerter Wolframatlösungen durch Kochen

Das bei der Azidifikation 1.o nach 2-stündigem Kochen der Natriumwolframatlösung gefällte Gemisch weist als intensivste Raman-Linie eines Wolframations einen Peak bei 973 cm^{-1} auf, der anzeigt, daß das (5:24)-Wolframat Hauptbestandteil ist. Auf der langwelligen Flanke dieser Bande erscheint eine ausgeprägte Schulter bei 956 cm^{-1} . Das Auftreten von Hexa- und Dekawolframat unter diesen Bedingungen kann ausgeschlossen werden, da ihre typischen Peaks fehlen. Eine schwache Bande bei 988 cm^{-1} deutet auf eine geringe Bildung des bei kleineren Azidifikationen aus frisch angesäuerten Lösungen fällbaren Isopolywolframats hin.

Bereits bei den Fällungen der Azidifikation 2.o zeigt das Raman-Spektrum veränderte Frequenzlagen der Anionenbanden, die auch bei den Fällungen der Azidifikationen 3.o und 5.o beibehalten werden. Alle Fällungen dieses Azidifikationsbereiches weisen in Analogie zu den IR-Spektren nur die für das Dekawolframat charakteristischen Raman-Linien auf, von denen im Valenzschwingungsbereich die intensivsten bei 979 , 954 und 832 cm^{-1} liegen, während im langwelligen Bereich die typische, polarisierte Bande bei 228 cm^{-1} auftritt.

4. Reaktion der "echten" Metawolframationen mit TPP-Ionen

Das "echte" Metawolframation, $W_{12}O_{40}^{8-}$, hat sehr wahrscheinlich (40) die "Keggin"-Struktur (41) mit einer T_d -Symmetrie des Wolfram-Sauerstoffgerüsts, d.h. es ist ein zwölffach aggregiertes Teilchen mit großer räumlicher Ausdehnung. Aufgrund von Analyseergebnissen und NMR-Untersuchungen wird es als $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ -Anion formuliert, wobei die beiden Protonen im zentralen tetraedrischen Käfig gebunden sind (46,47,92). Um zu klären, ob ein solches Anion mit seiner relativ hohen negativen Ladung durch großräumige TPP-Kationen ausgefällt werden kann, wird es mit TPP-Bromid zur Reaktion gebracht. Nur unter der Voraussetzung, daß sich sechs TPP-Kationen in der Umgebung des "echten" Metawolframations sterisch nicht behindern, kann ein Salz mit der Formel $[(C_6H_5)_4P]_6 [W_{12}O_{38}(OH)_2]$ gebildet werden. Tritt aber eine sterische Behinderung ein, so ist anzunehmen, daß die Ladung des Anions zunächst durch Protonierung erniedrigt wird, wie es in den (5:24)-Wolframaten der Fall ist.

In Aceton gelöstes Tributylammonium-Metawolframat wird mit einer acetonischen Lösung von TPP-Bromid versetzt. Es fällt sofort ein weißer flockiger Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren mehrmals mit Aceton und Methanol gewaschen wird. Das Reaktionsprodukt wird bei $60^\circ C$ getrocknet.

Ein Vergleich der IR-Spektren des Tributylammonium-Metawolframats und des ausgefällten TPP-Salzes ergibt, daß das Metawolframation nicht in seiner ursprünglichen Form ausgefällt wird. Die charakteristischen IR-Absorptionen des "echten" Metawolframations liegen im Tributylammoniumsalz bei 930, 877, 776, 422 und 376 cm^{-1} , während die Bandenlagen des ausgefällten Salzes bei 942, 881, 786, 400 und 376 cm^{-1} denen der (5:24)-Wolframate entsprechen.

Typisch ist für die (5:24)-Wolframate einerseits die Verschiebung der Schwingungsfrequenz endständiger Sauerstoffatome zu höherer Wellenzahl und andererseits das Verschwinden der Absorptionsbande bei 420 cm^{-1} zugunsten einer neuen Bande bei etwa 400 cm^{-1} gegenüber den "echten" Metawolframaten. In acetonischer Lösung enthaltene Metawolframationen werden somit durch TPP-Kationen nur in Form eines protonierten "echten" Metawolframats, also eines (5:24)-Wolframats ausgefällt.

Eine analoge Reaktion haben J. Fuchs et al. (54) bei der Umsetzung einer Trialkylammoniumacetatlösung mit einer "echten" Metawolframatlösung, die durch Auflösen von kristallisiertem Natriummetawolframat $\text{Na}_6\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2 \cdot 28\text{ H}_2\text{O}$ hergestellt wird, beobachtet. Hierbei werden ebenfalls Salze mit dem Base-Säure-Verhältnis 5:24 gebildet. Umgekehrt ist bei Einsatz von Kationen mit kleinerem Ionenradius die Deprotonierung der (5:24)-Wolframate unter Rückbildung der "echten" Metawolframate möglich, wie die Umsetzung einer acetonischen Lösung von Tributylammonium-(5:24)-Wolframat mit einer Lösung von Kaliumjodid in Aceton zeigt (54).

Ein bereits vorhandenes, protoniertes "echtes" Metawolframation wird entsprechend aus einer acetonischen Lösung mit TPP-Kationen direkt wieder ausgefällt. Beim Versetzen einer Lösung von Tributylammonium-(5:24)-Wolframat in Aceton mit einer acetonischen TPP-Bromidlösung bildet sich sofort ein weißer, flockiger Niederschlag. Die mit Aceton und Methanol gewaschene und anschließend bei 60°C getrocknete Fällung gibt ein IR-Spektrum, das mit dem des Tributylammonium-(5:24)-Wolframats im Bereich der Schwingungsfrequenzen des Anions völlig identisch ist.

Die Anionen $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ und $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ der heteropolysauren Salze mit "Keggin"-Struktur (40,41) haben gegenüber dem isostrukturellen "echten" Metawolframation eine wesentlich geringere negative Ladung. Folglich tritt bei

ihrer Ausfällung durch TPP-Kationen keine gegenseitige sterische Behinderung der Kationen untereinander auf, so daß eine Ladungserniedrigung der Anionen durch Protonierung nicht erforderlich ist (vgl. Kap. 8.1 und 8.2).

Anhand dieser Reaktionen der Iso- und Heteropolywolframat-
ionen mit TPP-Kationen ist zu verstehen, daß in den aus
angesäuerten wäßrigen Wolframatlösungen gefällten Gemischen
kein "echtes" TPP-Metawolframat enthalten ist.

5. Darstellung und Eigenschaften reiner Tetraphenyl- phosphonium-Isopolywolframate

Die günstigsten Bildungsbedingungen für die einzelnen
TPP-Isopolywolframate ergeben sich aus den Azidifikations-
bereichen, in denen die Isopolywolframationen mit den
TPP-Kationen fällbar sind. Diese Bereiche, in denen die
Salze schwingungsspektroskopisch nachweisbar sind, werden
durch die Abbildung 10 wiedergegeben.

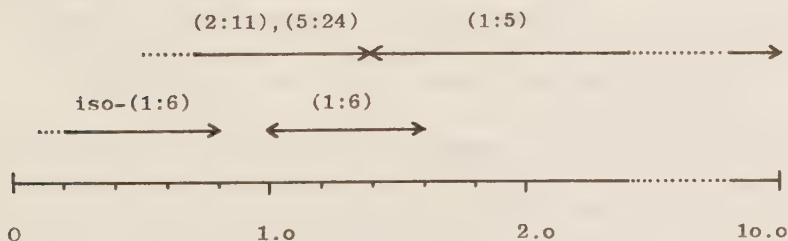


Abb. 10 Azidifikationsbereiche der Fällbarkeit von TPP-
Isopolywolframat mit definiertem Base-Säure-
Verhältnis

Daraus ist zu erkennen, daß die Reindarstellung der TPP-Isopolywolframate einerseits durch die Überlagerung der Fällungsbereiche erschwert wird. Andererseits hängt die Ausbeute an TPP-Isopolywolframat, bzw. den entsprechenden Gemischen, stark von der Azidifikation ab. Mit abnehmender Azidifikation der Lösung wird ein immer geringerer Anteil der eingesetzten Wolframmenge in Form von schwerlöslichen TPP-Salzen zurückgewonnen. Die Isolierung reiner Isopolywolframate aus den Gemischen stößt daher besonders bei kleinen Azidifikationen auf Schwierigkeiten. Die Darstellungsbedingungen für die reinen Salze unterscheiden sich in der Weiterverarbeitung der primär erhaltenen Fällungen. Nur das TPP-Dekawolframat fällt als reine Verbindung in guter Ausbeute an und ist daher leicht isolierbar. Die anderen zur Reindarstellung geeigneten Fällungsgemische müssen dagegen zunächst durch selektive organische Lösungsmittel getrennt werden. Die Umkristallisation ist nur bei den Salzen möglich, deren Anionen eine ausreichende thermodynamische Stabilität besitzen. Sie muß ebenso wie die Umfällung von Salzen mit Hilfe von organischen Lösungsmitteln jeweils durch die Aufnahme der Schwingungsspektren kontrolliert werden, denn möglicherweise ergeben sich bereits beim Lösen der Salze Umlagerungen oder Änderungen des Aggregationsgrades der Polyanionen. So wird z.B. beim Lösen von Dekawolframat in Methanol eine Umwandlung in Hexawolframationen beobachtet (62).

Einige TPP-Isopolywolframate weisen außerdem sehr ähnliche Löslichkeitseigenschaften in organischen Lösungsmitteln auf. Dies könnte auf eine Strukturähnlichkeit des Wolfram-Sauerstoffgerüsts der Polyanionen zurückzuführen sein. Eine Umkristallisation ist in diesem Fall erschwert, bzw. bisher nicht möglich.

Die reinen TPP-Salze werden aus Fällungen isoliert, die aus frisch angesäuerten Lösungen erhalten werden, um möglichst die in wäßrigen Lösungen tatsächlich auftretenden Polyanionen zu isolieren und alle sekundären Umwandlungen auszuschließen.

5.1 Darstellung des Tetraphenylphosphonium-(1:5)-Wolframats

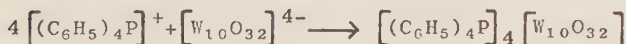
Aus den Schwingungsspektren der Fällungsgemische ergibt sich, daß das (1:5)-Wolframat aus Lösungen mit Azidifikation von 1.4 bis 10.0 fällbar ist. Oberhalb der Azidifikation 1.6 ist das Dekawolframat das einzige mit TPP-Kationen fällbare Polyanion, und aus frisch angesäuerten Lösungen der Azidifikation 3.0 wird nahezu alles Wolframat als (1:5)-Wolframat abgeschieden.

Zur Gewinnung des TPP-(1:5)-Wolframats werden 100 ml einer 0.04 m Natriumwolframatlösung durch Zugabe von 300 ml 0.04 m Salzsäure auf die Azidifikation 3.0 angesäuert und anschließend mit 100 ml einer 0.04 m wäßrigen TPP-Bromidlösung gefällt. Es bildet sich sofort ein schwach gelblicher, voluminöser Niederschlag, der über einen D 4-Glasfiltertiegel abgesaugt wird. Das Filtrat hat einen pH-Wert von 2.1. Die Fällung wird mit dest. Wasser und Methanol gewaschen und bei 100°C getrocknet. Durch Vergleich der IR-Spektren kann ausgeschlossen werden, daß bei dieser Trockentemperatur eine chemische Veränderung der Substanz erfolgt. Das Salz enthält weder chemisch gebundenes Wasser, noch Kristallwasser. Durch Auflösen des Niederschlags in heißem Acetonitril, anschließendes Abkühlen und Einengen bei Raumtemperatur wird das TPP-(1:5)-Wolframat in Form von schwach gelblichen Kristallen erhalten.

Aus der Bildungsgleichung für das Dekawolframat $W_{10}O_{32}^{4-}$:



ergibt sich, ausgehend von den mononuklearen Wolframationen, die theoretisch für seine Bildung erforderliche Azidifikation zu $H^+ / WO_4^{2-} = 1.6$. Die Ausfällung des Dekawolframats durch TPP-Kationen erfolgt nach der Reaktionsgleichung:



Das Molekulargewicht des TPP-Dekawolframats beträgt 3708,06. Die quantitative Analyse ergibt eine gute Ubereinstimmung mit den für ein Base-Säure-Verhältnis von 1:5 theoretisch berechneten Werten:

	C	H	P	W
Theor.	31,10%	2,17%	3,34%	49,58%
Exp.	31,47%	2,16%	3,23%	49,91%

Das reine TPP-Dekawolframat wird durch seine Schwingungsspektren (IR und Raman) und sein Elektronenanregungsspektrum charakterisiert. Das Raman-Spektrum des kristallinen Salzes stimmt mit dem Lösungsspektrum überein.

Im Gegensatz zu den Tri- und Tetraalkylammoniumsalzen ist das TPP-Salz in Methanol und Aceton unlöslich. In Äthanol, Äther und Chloroform ist es ebenfalls unlöslich. Sehr leicht geht es dagegen in DMSO und Nitrobenzol in Lösung. Gegenüber starker Natronlauge ist das kristalline Salz sehr resistent. Ein alkalischer Abbau gelingt erst mit einer Natriumhydroxidschmelze.

5.2 Darstellung des Tetraphenylphosphonium-(1:6)-Wolframats

Das Hexawolframation $[W_6O_{19}]^{2-}$ konnte bisher nicht in wäßriger Lösung nachgewiesen oder daraus isoliert werden. Die schwingungsspektroskopische Untersuchung der durch sofortige Fällung von frisch auf die Azidifikation 1.0 bis 1.6 angesäuerten Natriumwolframatlösungen mit TPP-Ionen erhaltenen Proben zeigt aber, daß in dem ausgefällten Substanzgemisch ein TPP-Salz mit diesem Wolframation enthalten ist. Die günstigsten Fällungsbedingungen für das Hexawolframat sind bei der Azidifikation

1.4 gegeben, bei der es als Nebenbestandteil der hauptsächlich aus dem TPP-Dekawolframmat bestehenden Fällung auftritt. Das Hexawolframmat kann aus dem Salzgemisch durch selektive organische Lösungsmittel herausgelöst und dann kristallisiert werden.

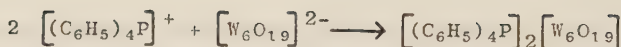
Zur Gewinnung des TPP-(1:6)-Wolframats werden 100 ml einer 0.04 m wäßrigen Natriumwolframatlösung mit 140 ml 0.04 m Salzsäure auf die Azidifikation 1.4 angesäuert und sofort mit 100 ml einer 0.04 m wäßrigen TPP-Bromidlösung gefällt. Nach dem Absitzen des Niederschlages wird über einen D 4-Glasfiliertiegel filtriert und mit dest. Wasser gewaschen. Die Fällung wird anschließend bei 80°C getrocknet. Das wasserfreie Substanzgemisch wird in 100 ml Methanol gegeben, einige Zeit zum Sieden erhitzt und erneut über einen Glasfiliertiegel filtriert. Der in Methanol unlösliche Rückstand ist deutlich gelb gefärbt und besteht aus TPP-Dekawolframmat. Der methanolische Auszug wird etwas eingeengt und schließlich in einem mit Filtrierpapier abgedeckten Erlenmeyerkolben bei Raumtemperatur zur Kristallisation gebracht. Das TPP-Hexawolframmat fällt in Form von kleinen farblosen Kristallen an und kann nochmals aus DMSO umkristallisiert werden.

Das reine Salz wird durch das IR- und Raman-Feststoffspektrum sowie durch das Raman-Lösungs- und Elektronenanregungsspektrum charakterisiert.

Die theoretisch für die Bildung des Hexawolframations erforderliche Azidifikation ergibt sich aus der Gleichung



zu $\text{H}^+ / \text{WO}_4^{2-} = 1.67$ und ist damit höher als die für das Dekawolframmat berechnete Azidifikation. Entscheidend für das Auftreten des Hexawolframats bei niedriger Azidifikation ist neben dem bisher unbekannten Reaktionsmechanismus in wäßriger Lösung das geringe Löslichkeitsprodukt des TPP-Hexawolframats, das nach der Gleichung



ausgefällt wird. Das Molekulargewicht der Verbindung beträgt 2085,877. Die quantitative Bestimmung der C-, H-, P- und W-Werte stimmt gut mit den für ein polywolframsaures Salz des Base-Säure-Verhältnisses 1:6 berechneten Werten überein:

	C	H	P	W
Theor.	27,63%	1,93%	2,96%	52,88%
Exp.	27,78%	2,10%	3,06%	52,66%

5.3 Darstellung des Tetraphenylphosphonium-(5:24)-Wolframats

Aufgrund der Ähnlichkeit der IR-Spektren wird angenommen (54), daß Isopolywolframate mit dem Base-Säure-Verhältnis 5:24 protonierte "echte" Metawolframate mit dem Polyanion $\left[\text{HW}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2 \right]^{5-}$ darstellen. Der Fällungsbereich eines TPP-Isopolywolframats mit einem vergleichbaren IR-Spektrum liegt bei Azidifikationen von etwa 0.6 bis 1.6 und überlagert sich mit den Fällungsbereichen von drei weiteren Isopolywolframationen. Daraus ergibt sich bereits, daß die präparative Isolierung nur durch eine Umfällung mit organischen Solventien möglich sein wird. Das TPP-(5:24)-Wolframat wird dabei von einem Isopolywolframation mit sehr ähnlichem IR-Spektrum begleitet, dem wahrscheinlich ein Base-Säure-Verhältnis von 2:11 zukommt. Die Trennung dieser beiden Substanzen ist schwierig, da sie sich auch in anderen Eigenschaften nur geringfügig unterscheiden und wahrscheinlich einen ähnlichen strukturellen Aufbau besitzen. Sie wird durch die Aufnahme der IR-Spektren kontrolliert, die sich

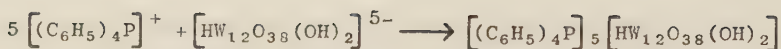
im Bereich von 940 bis 950 cm^{-1} und 780 bis 800 cm^{-1} unterscheiden. Aus dem IR-Spektrum ergibt sich, daß das (5:24)-Wolframat OH-Gruppen und Kristallwasser enthält.

Zur Darstellung des TPP-(5:24)-Wolframats werden 100 ml einer wäßrigen 0.04 m Na_2WO_4 -Lösung mit 100 ml 0.04 m Salzsäure auf die Azidifikation 1.0 angesäuert und mit 100 ml einer 0.04 m wäßrigen TPP-Bromidlösung versetzt. Es bildet sich eine weiße Fällung, die nach dem Absitzen über einen D 4-Glasfiliertiegel abfiltriert wird. Der Niederschlag wird mit dest. Wasser und Methanol gewaschen und bei 85°C getrocknet. Zur vollständigen Abtrennung des TPP-(5:24)-Wolframats, insbesondere von dem (2:11)-Wolframat, kann eine mehrfache Umfällung erforderlich sein. Hierfür wird das Isopolywolframatgemisch in wenig DMSO gelöst und solange Methanol zugegeben, bis sich eine gebildete Fällung gerade noch löst. Die nun vorhandene größere Lösungsmenge wird zur Reinigung nochmals über eine kleine Glasfritte filtriert und dann mit einem Überschuß an Methanol versetzt, so daß das Hexawolframat in Lösung bleibt. Dabei fällt ein rein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Vor jeder weiteren Umfällung muß die Substanz getrocknet werden, da sonst beim Lösen in DMSO leicht ein Öl gebildet wird. Die so gereinigte Substanz wird schließlich bei 105°C getrocknet. Sie fällt in Form eines weißen, pulvrigen bis mikrokristallinen Salzes an und wird durch die Schwingungsspektren charakterisiert.

Da das (5:24)-Wolframation als ein protoniertes "echtes" Metawolframat formuliert wird, ist für seine Bildung entsprechend der Gleichung



mit $\text{H}^+ / \text{WO}_4^{2-} = 1.58$ eine etwas höhere Azidifikation erforderlich, als für die Bildung des "echten" Metawolframations (Azidifikation = 1.5). Das bei der Fällung mit TPP-Ionen nach der Gleichung



entstehende (5:24)-Wolframat wird in den Schwingungsspektren bereits bei wesentlich kleineren Azidifikationen beobachtet. Die Reaktion führt aber nicht zur quantitativen Abscheidung des (5:24)-Wolframats.

Aus dem Base-Säure-Verhältnis von 5:24 für ein saures Salz der Metawolframsäure ergeben sich für die TPP-Verbindung die folgenden analytischen Werte:

	C	H	P	W
Theor.	31,70%	2,28%	3,41%	48,53%
Exp.	30,44%	2,22%	3,34%	47,52%

Für die analytische Mehrfachbestimmung stehen nur sehr geringe Substanzmengen zur Verfügung.

Die bei der Azidifikation 1.0 erhaltene Fällung ist unlöslich in Methanol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, während sie in DMSO, DMFA, Äthylenchlorid, Nitrobenzol und Acetonitril leicht löslich ist.

5.4 Darstellung des Tetraphenylphosphonium-(2:11)-Wolframats

In den IR-Absorptionsspektren der Fällungen des Azidifikationsbereiches von etwa 0.6 bis 1.6 läßt sich als weitere Spezies das hier als (2:11)-Wolframat formulierte Isopolywolframat erkennen. Die Bildung dieses Wolframats ist innerhalb des angegebenen Bereiches eher bei kleineren Azidifikationen begünstigt. Es tritt stets in wesentlich geringerer Konzentration neben dem dominierenden (5:24)-Wolframat auf.

In den IR-Spektren der Fällungen verursacht es eine Schulter bei etwa 950 cm^{-1} an der kurzwelligen Flanke der frequenzhöchsten Bande des (5:24)-Wolframats und eine Verbreiterung bzw. kurzwellige Verschiebung der Bande bei etwa 790 cm^{-1} . Anhand der charakteristischen IR-Absorptionen bei 952 und 799 cm^{-1} ist die Reindarstellung des (2:11)-Wolframats zu kontrollieren. Eine Verunreinigung des (2:11)-Wolframats durch das (5:24)-Wolframat führt zu einer langwelligen Schulter an der 952er -Bande bei etwa 940 cm^{-1} und zu einer Verbreiterung der Bande bei 799 cm^{-1} .

Das TPP-(2:11)-Wolframat wird am besten aus Lösungen mit der Azidifikation 0.7 bis 1.0 isoliert. Hierzu werden 100 ml einer 0.04 m wäßrigen Na_2WO_4 -Lösung mit z.B. 70 ml 0.04 m Salzsäure auf die Azidifikation 0.7 angesäuert und sofort mit 100 ml einer 0.04 m TPP-Bromidlösung versetzt. Ein weißer Niederschlag setzt sich nach einiger Zeit ab und wird dann über einen D 4-Glasfiltertiegel filtriert. Nach dem Waschen mit dest. Wasser und Methanol wird die Fällung bei 70°C getrocknet. Zur Abtrennung des (2:11)-Wolframats aus dem Substanzgemisch ist eine Umfällung erforderlich. Die weiße Fällung wird wie bei der Darstellung des reinen TPP-(5:24)-Wolframats zunächst in der gerade erforderlichen Menge DMSO gelöst. Durch tropfenweise Zugabe von Methanol erfolgt die Wiederausfällung eines weißen Niederschlages, der sich schwingungsspektroskopisch als das (5:24)-Wolframat identifizieren läßt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und das Zentrifugat zur Reinigung über eine kleine Glasfritte filtriert. Durch Zugabe von Äther zu dem Filtrat fällt erneut ein weißer Niederschlag aus, der durch mehrfaches Waschen mit Äther von anhaftender Lösung gereinigt wird. Die Substanz wird bei 100°C getrocknet und durch die Aufnahme des IR- und Raman-Feststoffspektrums charakterisiert. Aus dem Ergebnis der quantitativen Analyse läßt sich ein Base-Säure-Verhältnis von $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}\right]_2\text{O} : \text{WO}_3 = 2:11$ berechnen. Die analytischen Werte stimmen am besten bei der Annahme von einem Molekül Wasser pro Formeleinheit mit den theoretisch

berechneten Werten überein. Dies führt zu einer Summenformel $[(C_6H_5)_4P]_4W_{11}O_{35} \cdot H_2O$ mit einem Molekulargewicht von 3957,92.

Unter der Voraussetzung, daß das Wolfram-Sauerstoff-Gerüst des Polyanions einen der "Keggin"-Struktur ähnlichen Aufbau besitzt, wären für seine Bildung vier Moleküle Strukturwasser erforderlich. Das polywolframsaure Salz müßte dann als $[(C_6H_5)_4P]_4W_{11}O_{35} \cdot 4 H_2O$ mit einem protonierten Undekawolframation $[H_8W_{11}O_{39}]^{4-}$ formuliert werden und hätte ein Molekulargewicht von 4011,97. Auch die Annahme von vier Molekülen Wasser pro Formeleinheit läßt sich in den Grenzen der analytischen Genauigkeit vertreten.

	C	H	P	W
Theor.				
mit 1 H ₂ O	29,13%	2,09%	3,13%	51,09%
mit 4 H ₂ O	28,74%	2,21%	3,09%	50,41%
Exp.	29,14%	2,13%	2,95%	51,07%

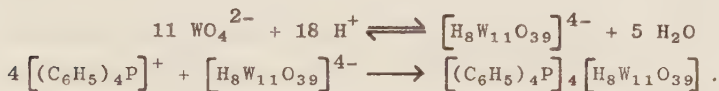
Die Formulierung des Isopolywolframations als $[H_8W_{11}O_{39}]^{4-}$ kann das Auftreten der für Strukturwasser charakteristischen IR-Absorptionsbanden erklären. Außerdem besitzt das IR-Spektrum eine große Ähnlichkeit mit dem des (5:24)-Wolframation, $[HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$. Es liegt daher nahe, das Undekawolframation als "ungesättigtes Keggin"-Anion, d.h. als ein "Defekt-Keggin"-Anion zu betrachten, das sich aus einem echten "Keggin"-Anion durch Abspaltung einer W-O-Gruppierung bilden könnte. Analoge Reaktionen sind bei den Heteropolywolframaten bekannt, z.B. bei der Bildung von $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ -Ionen aus dem Dodekawolframatophosphation (93). Ebenso existieren die Ionen $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ und $[GaW_{11}O_{39}]^{9-}$ (94).

Für den Fall der Bildung des entsprechenden (2:11)-Isopolywolframats aus mononuklearen Wolframationen z.B. nach der

Gleichung



berechnet sich theoretisch eine Azidifikation von $\text{H}^+ / \text{WO}_4^{2-} = 1.36$. Nach den obigen analytischen Ergebnissen müßte die Ladung dieses Undekawolframations durch mehrfache Protonierung erniedrigt werden. Die Bildung des TPP-Salzes mit einem $[\text{H}_8\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$ -Anion erfordert dann ausgehend von den Monowolframationen eine Azidifikation von 1.64 entsprechend den Gleichungen



Da das (2:11)-Wolframat gegenüber dem (5:24)-Wolframat eher in Lösungen mit geringerer Azidifikation auftritt, und außerdem daneben ein weiteres bisher unbekanntes Isopolywolframation nachzuweisen ist, kann eine partielle Hydrolyse bzw. Desaggregation des primär entstandenen (5:24)-Wolframats unter Bildung des (2:11)-Wolframats und eines der gegebenen Azidifikation entsprechend aggregierten Polywolframations (vgl. Kap. 5.5) nicht ausgeschlossen werden.

5.5 Darstellung des Tetraphenylphosphonium-iso-(1:6)-Wolframats

In den Schwingungsspektren der TPP-Isopolywolframatfällungen des Azidifikationsbereiches 0.1 bis 0.8 wird ein neues, bisher unbekanntes Isopolywolframation beobachtet, das als iso-(1:6)-Wolframat formuliert wird. Es fällt nur bei geringsten Azidifikationen von 0.1 bis 0.2 als Hauptbestandteil der Fällungen an.

Bereits bei geringfügig höheren Azidifikationen von 0.4 bis 0.6 erfolgt die gemeinsame Abscheidung von (2:11)- und (5:24)-Wolframat mit diesem Polyanion. Einerseits ist demnach die Reindarstellung des iso-(1:6)-Wolframats bei kleinsten Azidifikationen begünstigt, da es hier am wenigsten durch andere Polyanionen verunreinigt ist, andererseits nimmt das Gewicht der Fällungen mit sinkender Azidifikation rasch ab und beträgt im unteren Azidifikationsbereich nur noch einige Milligramm. Die Hauptmenge des eingesetzten Wolframs liegt in den frisch auf minimale Azidifikationen angesäuerten Natriumwolframatlösungen in Form von nicht mit TPP-Ionen fällbaren Wolframationen vor. Zur Gewinnung des iso-(1:6)-Wolframats wird daher am besten eine schwach angesäuerte und relativ konzentrierte Natriumwolframatlösung verwendet.

Die Reindarstellung des TPP-iso-(1:6)-Wolframats erfolgt aus den vereinigten Fällungen, die mit einem zehnfachen Ansatz erhalten werden. 200 ml einer 0.04 m wäßrigen Na_2WO_4 -Lösung werden mit 40 ml 0.04 m Salzsäure auf die Azidifikation 0.2 angesäuert und direkt mit 200 ml einer 0.04 m wäßrigen TPP-Bromidlösung versetzt. Nach einigen Stunden setzt eine Trübung der Lösung ein, die sich allmählich verstärkt. Nach etwa 3-tägigem Stehen hat sich ein weißer Niederschlag abgesetzt, dessen Menge bei längerem Stehen nicht mehr zunimmt. Die Fällungen von zehn derartigen Ansätzen werden auf einem D 4-Glasfildertiegel gesammelt, mehrfach mit dest. Wasser und abschließend mit Methanol gewaschen. Durch mehrstündiges Trocknen bei 75°C wird anhaftendes Lösungsmittel entfernt. Die so gewonnene Substanz wird durch einfache, oder falls erforderlich, durch mehrfache Umfällung gereinigt. Hierzu wird sie zunächst in der erforderlichen Menge Nitromethan gelöst. Ist die entstandene Lösung getrübt, so muß nochmals über eine Glasfritte filtriert werden. Aus dem klaren Filtrat wird das TPP-iso-(1:6)-Wolframat mit einem Überschuß von Methanol gefällt. Die Fällung wird abzentrifugiert, mehrmals mit Methanol gewaschen und schließlich bei 100°C getrocknet.

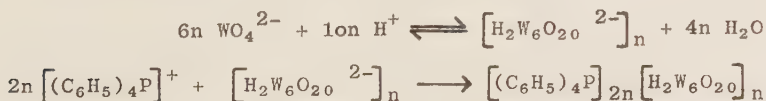
Das TPP-iso-(1:6)-Wolframat fällt als eine weiße pulvrige Substanz an, die in Methanol und Äther unlöslich ist, mit Äthylenchlorid, Acetonitril und Nitromethan aber bereits in der Kälte leicht in Lösung geht.

Das neue polywolframsaure Salz wird durch die Aufnahme des IR- und Raman-Spektrums charakterisiert. Die typischen Polyanionen-Schwingungsfrequenzen dieses Salzes unterscheiden sich von denen der bisher bekannten Isopolywolframate (vgl. Kap. 6.4).

Aus den für dieses TPP-Isopolywolframat bestimmten quantitativen Analysenwerten ergibt sich ein Base-Säure-Verhältnis von $[(C_6H_5)_4P]_2O : WO_3 = 1:6$. Aus der Summe von basischem und saurem Oxid folgt, daß das Salz, bezogen auf 6 Wolfram-atome, ein Molekül Wasser enthält.

	C	H	P	W
Theor.	27,40%	2,01%	2,94%	52,43%
Exp.	27,40%	1,65%	3,03%	52,33%

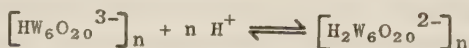
Daraus läßt sich für die Zusammensetzung des Salzes eine dem Verhältnis $[(C_6H_5)_4P]_2O : 6 WO_3 : H_2O$ entsprechende Summenformel ableiten. Die kleinste Einheit des zugrundeliegenden Isopolywolframations ist demnach hexamer, als $[H_2W_6O_{20}]^{2-}$ zu formulieren. Da der genaue Aggregationsgrad dieses Polyanions nicht bekannt ist, wird die Reaktionsgleichung für den Fall seiner Bildung aus den Monowolframationen und seine Ausfällung mit TPP-Ionen allgemein mit dem ganzzahligen Vielfachen n formuliert:



Dies führt bei einem Verbrauch von 10 H^+ -Ionen für die

Aggregation von 6 Monowolframationen zu einer theoretisch erforderlichen Azidifikation von 1.67.

Die analytisch ermittelte Summenformel läßt sich somit unter der Annahme deuten, daß das zugrundeliegende Polyanion z.B. nach der Gleichung



einem protonierten Pseudometawolframation entspricht.

Aus dem Schwingungsspektrum (vgl. Kap. 6.4) dieses Polyanions kann geschlossen werden, daß es keine dem $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ -Ion entsprechende Kompaktstruktur besitzt und daß es sehr wahrscheinlich nicht nur sechsfach aggregiert ist. Die starke IR-Absorptionsbande bei 914 cm^{-1} weist auf strukturelle Gruppen hin, die einzelne Koordinationspolyeder über Ecken verknüpfen. Das $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ -Ion, das nur durch Kantenverknüpfungen aufgebaut ist, zeigt in diesem Absorptionsbereich keine Bande. In der für das Isopolywolframation angegebenen Formel $[\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{20}^{2-}]_n$ sollte n daher mindestens, einer 12-fachen Aggregation des Wolframs entsprechend, den Wert 2 erreichen.

Aufgrund der Überlappung der Fällungsbereiche der TPP-iso-(1:6)-, (2:11)- und (5:24)-Wolframate ist außerdem ein Zusammenhang der Bildungsreaktionen der Polyanionen möglich, ähnlich den bei Phosphor-Wolframat von P. Souchay (93) beobachteten hydrolytischen Reaktionen.

6. Schwingungsspektren der reinen Tetraphenylphosphonium- Isopolywolframate

Die Identifizierung der reinen TPP-Isopolywolframate erfolgt durch Gegenüberstellung ihrer Schwingungsspektren mit denen bekannter Isopolywolframate. Bei drei der fünf ausgefällten Wolframate führt der Vergleich zum Erfolg, während zwei, im Bereich kleiner Azidifikationen gefällte Wolframate Schwingungsspektren liefern, die keinem bisher bekannten polynuklearen Wolframat entsprechen.

Von den Salzen, die mit ausreichender Ausbeute präpariert werden können, werden auch die Lösungs-Raman-Spektren registriert, denn ihre Aufnahme liefert die bisher beste Möglichkeit zur Identifizierung von in Lösungen vorhandenen Polyanionen und zur Überprüfung ihrer Isolierbarkeit als Feststoff. Bei Übereinstimmung von Festkörper und Lösungsspektren kann das Auftreten des gleichen Isopolywolframations im Feststoff und in der Lösung als gesichert gelten. Die Raman-Spektren von Lösungen ermöglichen außerdem eine Unterscheidung der niederfrequenten inneren Schwingungen der Polyanionen von den Schwingungen der Kristallgitter, die in Lösung wegfallen. Bei der Untersuchung von Polyanionengleichgewichten ist zu beachten, daß die Nachweisgrenze für eine Spezies bei etwa 1% liegt.

Die Lösungen werden in einer 0.5 ml Flüssigkeitsküvette vermessen. Mit Hilfe einer Multipass-Einrichtung wird der in die Probe fokussierte Laserstrahl mehrfach durch die Lösung geschickt. Die Raman-Streustrahlung wird im Winkel von 90° zur Einstrahlungsrichtung der Erregerstrahlung unter Zwischenschaltung eines Analysators, dessen Durchlaßrichtung zunächst parallel und dann senkrecht zur Einstrahlungsrichtung gestellt wird, beobachtet. Da der Depolarisationsgrad für Raman-Linien von totalsymmetrischen Schwingungen Werte von 0 bis $\frac{6}{7}$ annimmt und für alle anderen Schwingungen $\frac{6}{7}$ beträgt,

liefert seine Messung eine wichtige Zuordnungshilfe.

Zur Registrierung der Raman-Spektren der isolierten TPP-Isopolywolframate wird als Lösungsmittel DMSO eingesetzt, da es eine hohe Konzentration der Wolframate in der Lösung ermöglicht. Neben den auf das Polyanion zurückzuführenden Streulinien treten in den Spektren die Banden des Lösungsmittels und des Kations auf, die eindeutig gekennzeichnet werden müssen. Zunächst wird daher das Raman-Spektrum einer Lösung von TPP-Bromid in DMSO registriert.

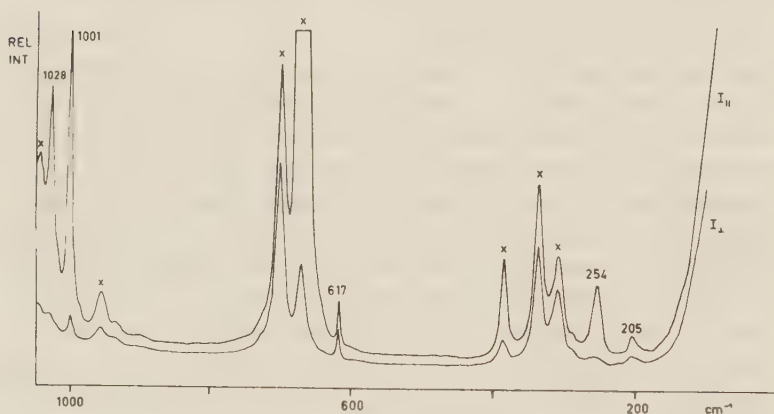


Abb. 11 Raman-Spektrum von TPP-Bromid in DMSO (150 mg/0.75 ml)

Das DMSO gibt in dem für die Untersuchung der Isopolywolframate relevanten Frequenzbereich von 50 bis 1100 cm^{-1} in Übereinstimmung mit der Literatur (95) 7 Raman-Banden bei 1043 (p), 954, 699, 668 (p), 383 (p), 334 und 308 cm^{-1} , von denen 3 polarisiert sind. Die anderen bei 1028, 1001 (p), 617, 254 (p) und 205 cm^{-1} beobachteten Banden sind, der angegebenen Konzentration entsprechend, auf das TPP-Kation zurückzuführen. Die im festen TPP-Bromid bei 679 cm^{-1} auftretende Bande mittlerer Intensität wird in der Lösung von der sehr intensiven DMSO-Bande bei 670 cm^{-1} überdeckt. Die Lösungs-

Raman-Spektren werden vom TPP-(1:5)- und (1:6)-Wolframat aufgenommen, da sie in DMSO für die Messung ausreichend stabile Lösungen bilden.

Die Schwingungsspektren der reinen TPP-Isopolywolframate werden in der Reihenfolge nach abnehmender Azidifikation der angesäuerten Natriumwolframatlösungen, aus denen sie erhalten werden, diskutiert.

6.1 IR- und Raman-Spektren des Tetraphenylphosphonium-(1:5)-Wolframats

Das TPP-Dekawolframat, $[(C_6H_5)_4P]_4W_{10}O_{32}$, wird durch den Vergleich seiner Schwingungsspektren mit den von J. Fuchs et al. (91) für das Tributylammonium-Dekawolframat, $[(C_4H_9)_3NH]_4W_{10}O_{32}$, angegebenen IR- und Raman-Spektren identifiziert. Sowohl das TPP- als auch das Tributylammoniumsalz kristallisieren wasserfrei und enthalten keine OH-Gruppen, so daß die IR-Spektren keine H-O-H-Valenz- und Deformationsschwingungsbanden aufweisen. Das IR-Spektrum des TPP-Dekawolframats ist in Abbildung 12 wiedergegeben.

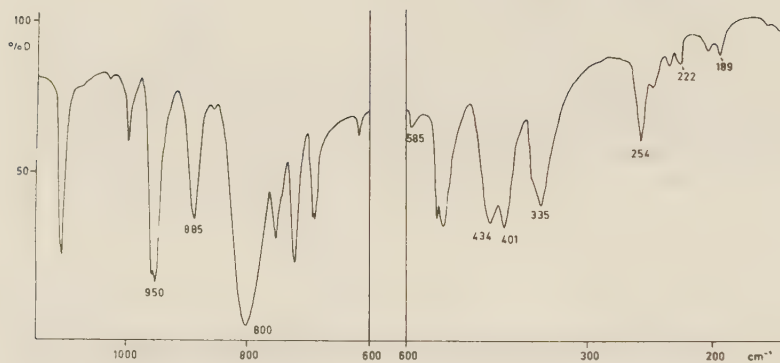


Abb. 12 IR-Spektrum des TPP-Dekawolframats

In der Tabelle 2o sind die IR-Spektren des TPP- und des Tributylammonium-Dekawolframats gegenübergestellt.

$[(C_4H_9)_3NH]W_{10}O_{32}$ (91)	$[(C_6H_5)_4P]_4W_{10}O_{32}$
990 w	987 sh
	955 sh
950 vs, br	950 vs
890 vs	885 s
800 vs, br	800 vs, br
740 sh	
580 s	585 m, br
435 s	434 vs
397 vs	401 vs (397 vs) ¹⁾
	345 sh (345 sh)
331 vs	335 s (331 vs)
253 w	254 s (255 s)
223 w	222 w
212 w	
189 m	189 w (190 w)

Tab. 20 IR-Banden (cm^{-1}) des Dekawolframations

1) eingeklammerte Banden: gemessen am Polytect FIR 30-Spektrometer als Polyäthylen-Preßling

Die Abbildungen 13 und 14 zeigen die Raman-Spektren des TPP-Dekawolframats im kristallinen und gelösten Zustand. Das Lösungsspektrum wird von einer Lösung des Salzes in DMSO bei senkrechter und paralleler Stellung des Analysators registriert.

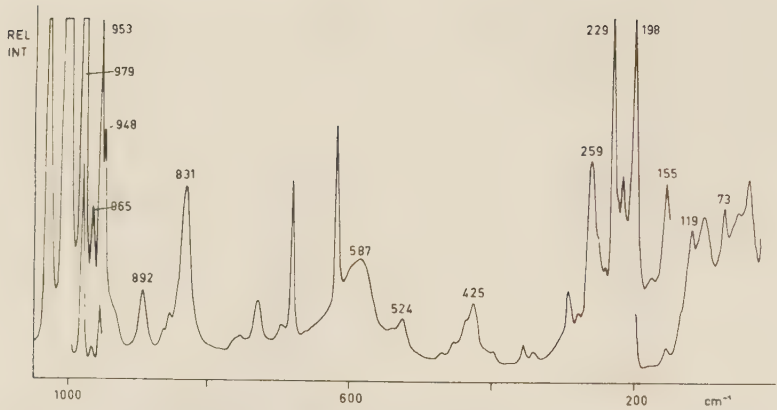


Abb. 13 Raman-Spektrum des kristallinen TPP-Dekawolframats

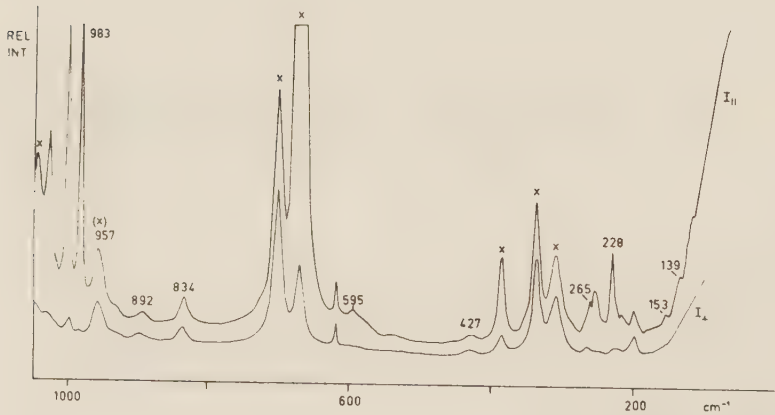


Abb. 14 Raman-Spektrum einer Lösung des TPP-Dekawolframats in DMSO (150 mg/0.5 ml)

Die Wellenzahlwerte der Raman-Streulinien des TPP- und des Tributylammonium-Dekawolframats sind in Tabelle 21 angegeben. Vom Tetrabutylammoniumsalz stehen nur die Werte für den kristallinen Zustand zur Verfügung.

$[(C_4H_9)_3NH]_4W_{10}O_{32}$ (91)	$[(C_6H_5)_4P]_4W_{10}O_{32}$	
	krist.	in DMSO
984 vs	979 vs	983 p
968 m	965 w	
953 m	953 m	957 ¹⁾
	948 m	
893 w	892 w	892
834 w	831 m	834
608 w, br		
587 w, sh	587 w, br	595 p
524 w	524 w	
423 w	425 w	427
261 m	259 m	265
229 s	229 s	228 p
199 s	198 s	
155 m	155 m	153
139 w	134 sh	139
118 w	119 m	
75 s	73 s	

Tab. 21 Raman-Banden (cm^{-1}) des Dekawolframations
¹⁾koinzidiert mit DMSO-Bande

Der Vergleich der Schwingungsspektren des TPP- und des Tributylammonium-Dekawolframats ergibt in Frequenzlagen und Intensitäten eine sehr gute Übereinstimmung. Das zentrosymmetrisch aufgebaute Dekawolframation $W_{10}O_{32}^{4-}$ gehört zur Punktgruppe D_{4h} . Seine drei frequenzhöchsten Banden (950, 885 und 800 cm^{-1}) im IR-Spektrum weisen ein charakteristisches

Intensitätsverhältnis auf. Die Bande bei 950 cm^{-1} wird der asymmetrischen Valenzschwingung der Klasse A_{1u} der endständigen Sauerstoffatome, die in einer zur C_4 -Achse senkrechten Ebene liegen, zugeordnet (91). Die symmetrische Valenzschwingung dieser Sauerstoffatome verursacht die intensivste und frequenzhöchste Bande im Raman-Spektrum bei 979 cm^{-1} , die polarisiert ist und folglich der Klasse A_{1g} angehört. Die Intensität der Raman-Bande bei 965 cm^{-1} , die auf die symmetrische Valenzschwingung (A_{1g}) der beiden endständigen Sauerstoffatome auf der C_4 -Achse zurückzuführen ist, ist wesentlich geringer. Die Raman-Bande mittlerer Intensität bei etwa 950 cm^{-1} ist aufgespalten (953 und 948 cm^{-1}) und wird durch phasenverschobene Schwingungen endständiger Sauerstoffatome bedingt, die zur Klasse B_{1g} oder E_g gehören. Die depolarisierte Raman-Linie des DMSO bei etwa 954 cm^{-1} beeinträchtigt die Polarisationsgradmessung an der Lösung in diesem Bereich. Die asymmetrische Valenzschwingung der eckenverbrückenden Sauerstoffatome in den nahezu linearen W-O-W-Brücken, deren Bindungswinkel größer als 170° ist, führt zu der starken IR-Bande bei 885 cm^{-1} und zu einer schwachen Raman-Linie bei 892 cm^{-1} . Die asymmetrische Valenzschwingung der kantenverbrückenden Sauerstoffatome in den $W\begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix}W$ -Brücken mit Bindungswinkeln von ungefähr 115° am Sauerstoff wird für das TPP-Dekawolframat bei 800 cm^{-1} im IR und bei 831 cm^{-1} im Raman registriert. Die zugehörige symmetrische Valenzschwingung tritt im Raman bei 587 cm^{-1} und im IR bei 585 cm^{-1} in Form von stark verbreiterten Banden auf. Analog dem Raman-Spektrum des Tributylammoniumsalzes wird eine intensive Bande bei 229 cm^{-1} gefunden, die polarisiert ist und der symmetrischen Valenzschwingung von vier quadratisch angeordneten Wolfram-Atomen gegen das jeweils mittlere Sauerstoffatom zuzuordnen ist. Die weiteren, im Bereich kleiner Frequenzen beobachteten IR- und Raman-Banden entsprechen sich ebenfalls bei beiden Dekawolframaten.

6.2 IR- und Raman-Spektren des Tetraphenylphosphonium- (1:6)-Wolframats

Das Hexawolframation ist das einzige Isopolywolframation, bei dem bisher eine Normalkoordinatenanalyse (80,81) durchgeführt wurde. Sein IR-Spektrum wurde erstmals von J. Fuchs und K.F. Jahr (59) registriert. Gegenüber dem Dekawolframation liefert das ebenfalls zentrosymmetrische Hexawolframation, $W_6O_{19}^{2-}$, bandenärmere Schwingungsspektren, da es mit der durch die Röntgenstrukturanalyse (63,61) gesicherten Symmetriegruppe O_h eine höhere Symmetrie erreicht. Insgesamt sind für das $W_6O_{19}^{2-}$ -Anion 18 Schwingungsbanden zu erwarten, von denen 11 Raman-aktiv ($3 A_{1g} + 4 E_g + 4 F_{2g}$) und 7 IR-aktiv ($7 F_{1u}$) sind (80,81).

Das TPP-Hexawolframats, $[(C_6H_5)_4P]_2W_6O_{19}$, wird durch Gegenüberstellung seiner IR- und Raman-Banden mit den für das entsprechende Tetrabutylammoniumsals registrierten Banden identifiziert. Beide Salze kristallisieren wasserfrei und enthalten keine OH-Gruppen, so daß in den IR-Spektren bei etwa 1640 und 3400 bis 3500 cm^{-1} keine Banden zu erwarten sind. Das IR-Spektrum des TPP-Hexawolframats ist in Abbildung 15 dargestellt.

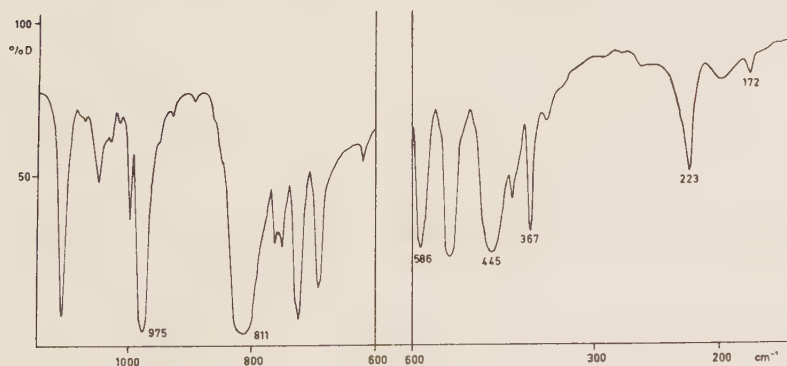


Abb. 15 IR-Spektrum des TPP-Hexawolframats

In der folgenden Tabelle 22 sind die Wellenzahlwerte der IR-Banden des TPP- und des Tetrabutylammoniumsalzes gegenübergestellt.

$[(C_4H_9)_4N]_2W_6O_{19}$ (80,81)	$[(C_6H_5)_4P]_2W_6O_{19}$	Zuordnung (80,81)
977 vs	975 vs	$\nu_{12} (F_{1u})$
812 vs	811 vs, br	$\nu_{13} (F_{1u})$
586 m	586 s	$\nu_{14} (F_{1u})$
444 s	445 s	$\nu_{15} (F_{1u})$
369 w	367 s (368 s) ¹⁾	$\nu_{16} (F_{1u})$
226 w	223 m (222 m)	$\nu_{17} (F_{1u})$
174 w	172 w (175 w)	$\nu_{18} (F_{1u})$

Tab. 22 IR-Banden (cm^{-1}) des Hexawolframations

¹⁾ eingeklammerte Banden: gemessen am Polytec
FIR-30-Spektrometer als Polyäthylen-Preßling

Das Raman-Spektrum des TPP-Hexawolframats wird von der kristallinen Substanz und als Lösung in DMSO aufgenommen. Die beiden Spektren werden durch die Abbildungen 16 und 17 wiedergegeben.

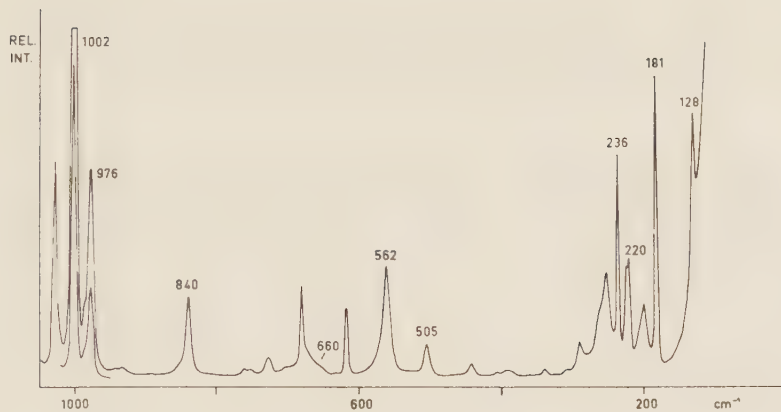


Abb. 16 Raman-Spektrum des kristallinen TPP-Hexawolframats

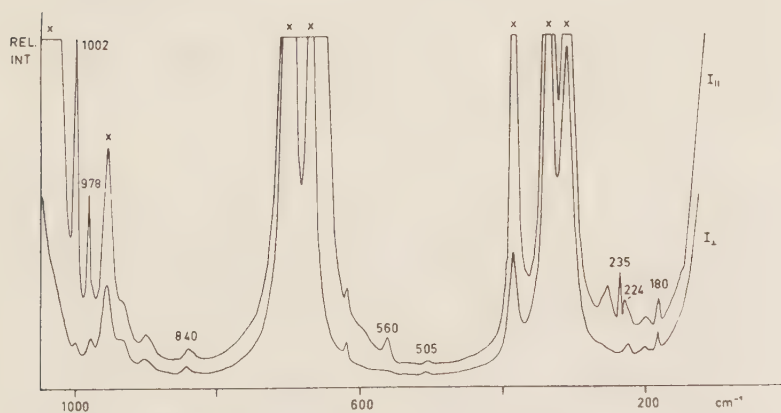


Abb. 17 Raman-Spektrum einer Lösung des TPP-Hexawolframats in DMSO (100 mg/0,5 ml)

Die sich daraus ergebenden Wellenzahlwerte der Raman-Banden werden in der Tabelle 23 mit den entsprechenden Frequenzen des Tetrabutylammonium-Hexawolframats verglichen.

$[(C_4H_9)_4N]_2W_6O_{19}$ (81)		$[(C_6H_5)_4P]_2W_6O_{19}$		Zuordnung (80,81)
krist.	in Aceton	krist.	in DMSO	
992 vs	997 p	1002 vs ¹⁾	1002 p ¹⁾	$V_1 (A_{1g})$
968 m	975	976 s	978	$V_4 (E_g)$
836 w	838	840 w	840	$V_6 (E_g)$
658 vw	658	660 vw, br		$V_8 (F_{2g})$
557 m	557 p	562 m	560 p	$V_2 (A_{1g})$
501 w		505 w	505	$V_5 (E_g)$
230 s	235 p	236 s	235 p	$V_3 (A_{1g})$
215 m	222	220 m	224	$V_{11} (F_{2g})$
178 s	178	181 s	180	$V_7 (E_g)$
122 s		128 s		$V_{10} (F_{2g})$

Tab. 23 Raman-Banden (cm^{-1}) des Hexawolframations

¹⁾ koinzidiert mit Kation-Bande

Die 7 IR-aktiven Schwingungen, die alle zur Klasse F_{1u} gehören, stimmen in ihrer Frequenzlage sehr gut überein. Auch die Intensitätsverhältnisse der Banden sind analog. Die frequenzhöchste, sehr intensive Bande bei 975 cm^{-1} entspricht der phasenverschobenen Schwingung (V_{12}, F_{1u}) der terminalen W-O-Bindungen. Ihre Lage ist nahezu identisch mit der für das Tetrabutylammoniumsalz gefundenen IR-Bande (977 cm^{-1}). Das gleiche gilt für die Frequenz der asymmetrischen Valenzschwingung der verbrückenden Sauerstoffatome, die für beide Salze bei 811 bis 812 cm^{-1} beobachtet wird. Im langwelligen Bereich ergibt die asymmetrische Valenzschwingung (V_{15}, F_{1u}) des zentralen Sauerstoffatoms jeweils die intensivste Bande bei 444 bis 445 cm^{-1} .

Die gemessenen Raman-Linien liegen teilweise geringfügig nach höheren Frequenzen gegenüber dem Tetrabutylammoniumsalz verschoben. Die intensivste Raman-Bande, die der symmetrischen, gleichphasigen Valenzschwingung der terminalen Sauerstoffatome zugeordnet wird, koinzidiert im Feststoffspektrum wahrscheinlich mit der totalsymmetrischen Pulsationsschwingung der monosubstituierten Benzolringe im TPP-Kation, die bei 1002 cm^{-1} liegt. Da beide Raman-Peaks zur Klasse A_{1g} gehören, sind sie auch durch Polarisationsgradmessungen an Lösungen nicht zu unterscheiden. Im strukturgleichen TPP-Hexamolybdat ist die frequenzhöchste Bande dagegen durch Verringerung des π -Bindungsanteils in der Mo-O-Bindung gegenüber der W-O-Bindung zu niedrigeren Frequenzen verschoben, so daß die intensivste Raman-Linie getrennt von der A_{1g} -Schwingung des Kations beobachtet wird (vgl. Kap. 10). Die phasenverschobene Schwingung (V_4, E_g) der endständigen Sauerstoffatome gegen die Wolframatom im $W_6O_{19}^{2-}$ -Anion liegt im TPP-Salz bei 976 cm^{-1} und entspricht dem berechneten Wert (80,81). Die für das Tetrabutylammoniumsalz bei 658 cm^{-1} beobachtete Raman-Bande (V_8, F_{2g}), die durch symmetrische Schwingungen der verbrückenden Sauerstoffatome verursacht wird, tritt im TPP-Salz auf der langwelligen Flanke des intensiven Kation-Peaks (682 cm^{-1}) bei etwa 660 cm^{-1} als Schulter in Erscheinung.

Im Bereich niedriger Frequenzen werden die sehr charakteristischen Peaks bei 236 cm^{-1} (V_3, A_{1g}) und 181 cm^{-1} (V_7, E_g) bei annähernd gleicher Frequenz gefunden, wie sie für das Tetrabutylammoniumsalz angegeben werden (80,81). Die Polarisationsgradmessung an der Lösung des TPP-Hexawolframats in DMSO bestätigt den hohen Polarisationsgrad der Raman-Streulinie und ihre Zuordnung zur totalsymmetrischen Pulsationsschwingung der Wolframatom gegen das zentrale, sechsbindige Sauerstoffatom des $W_6O_{19}^{2-}$ -Anions.

6.3 IR- und Raman-Spektren des Tetraphenylphosphonium- (5:24)- und (2:11)-Wolframats

Die IR- und Raman-Spektren des TPP-(5:24)- und des TPP-(2:11)-Wolframats zeigen in allen Bereichen der Valenz- und Deformationsschwingungen eine große Ähnlichkeit. Bedingt durch die schwierige Reindarstellung und Kristallisierbarkeit der Verbindungen zeigen sich schwingungsspektroskopische Unterschiede eher in den IR-Spektren als in den Raman-Spektren. Zunächst kann das TPP-(5:24)-Wolframat durch Gegenüberstellung seiner Schwingungsspektren mit denen bekannter Substanzen identifiziert werden.

Das in der Abbildung 18 dargestellte IR-Spektrum des TPP-(5:24)-Wolframats zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem von J. Fuchs (3) und E. Birkholz (96) für das Tributylammonium- (5:24)-Wolframat angegebenen Absorptionsspektrum.

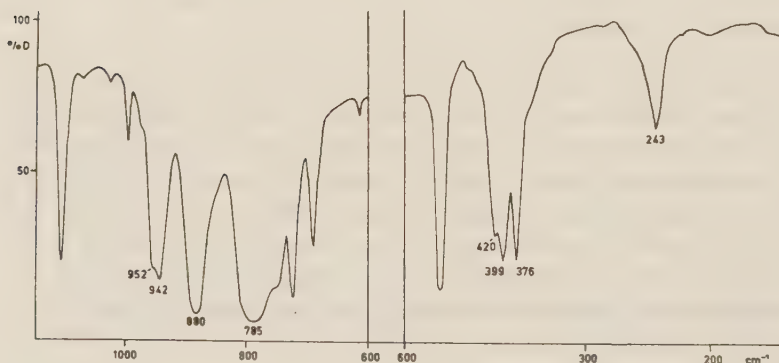


Abb. 18 IR-Spektrum des TPP-(5:24)-Wolframats

Die Wellenzahlwerte der einzelnen IR-Banden des TPP- und des Tributylammoniumsalzes sind in der Tabelle 24 gegenübergestellt.

$[(C_4H_9)_3NH]_5HW_{12}O_{38}(OH)_2$ (3)	$[(C_6H_5)_4P]_5HW_{12}O_{38}(OH)_2$
952 sh	952 sh
940 s	942 s
875 vs	880 vs
775 vs, br	785 vs, br
735 sh	
424 sh	420 sh
392 m	399 m
370 m	376 m
328 sh	329 sh
	243 w, br

Tab. 24 IR-Banden (cm^{-1}) des protonierten "echten" Metawolframations [(5:24)-Wolframate]

Aufgrund der Ähnlichkeit dieser Spektren mit denen "echter" Metawolframate wird angenommen, daß es sich bei den (5:24)-Wolframaten um protonierte "echte" Metawolframate mit "Keggin"-Struktur handelt (18). Im Bereich der Schwingungen terminaler und ecken- bzw. kantenverbrückender Sauerstoffatome treten beim TPP- und Tributylammonium-(5:24)-Wolframat, wie auch bei den "echten" Metawolframat analoge Intensitätsverhältnisse auf. Die Schwingungsfrequenz der Valenzschwingung der terminalen Sauerstoffatome ist im TPP-Salz mit 942 cm^{-1} gegenüber den Hexa- und Dekawolframat (977 bzw. 952 cm^{-1}) zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Eine bei den (5:24)-Wolframat auftretende Schulter an der kurzwelligen Flanke dieser Bande ist sehr wahrscheinlich auf eine Verunreinigung mit einer weiteren Isopolywolframatspezies,

die hier, den analytischen Werten des TPP-Salzes entsprechend, als (2:11)-Wolframat formuliert wird, zurückzuführen. Bei geringfügiger Variation der Präparationsbedingungen ändert sich dieses Intensitätsverhältnis von Bande und Schulter über eine Verbreiterung der Bande bis zur Umkehrung. Die Absorptionsbande liegt dann im (2:11)-Wolframat bei 952 cm^{-1} mit einer Schulter auf der langwelligeren Flanke bei etwa 945 cm^{-1} , entsprechend einer geringen Verkürzung der terminalen W-O-Bindungen beim Übergang vom (5:24)- zum (2:11)-Wolframat. Das Intensitätsverhältnis dieser Bande zu den beiden benachbarten niederfrequenten Banden bleibt dabei erhalten. Das IR-Spektrum des TPP-(2:11)-Wolframats zeigt die folgende Abbildung 19.

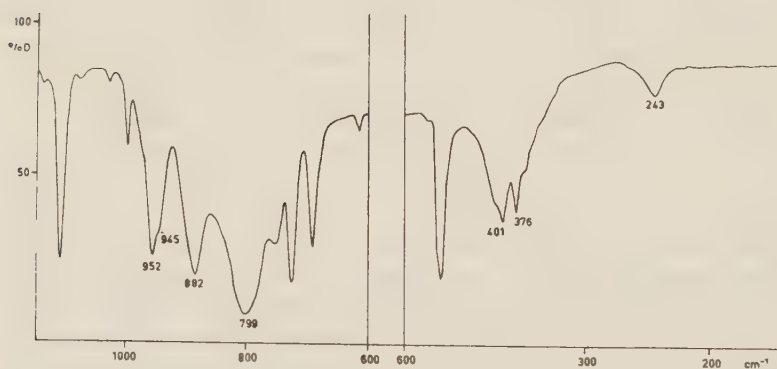


Abb. 19 IR-Spektrum des TPP-(2:11)-Wolframats

Die im Bereich der Valenzschwingungen eckenverbrückender Sauerstoffatome bei 881 cm^{-1} auftretende IR-Bande ist bezüglich ihrer Frequenz und Intensität für das TPP-(5:24)- und das (2:11)-Wolframat identisch, so daß angenommen werden kann, daß gleichartige eckenverbrückende W-O-W-Bindungen vorliegen. Korrespondierend mit der Verschiebung der frequenzhöchsten Bande von 942 cm^{-1} im (5:24)-Wolframat auf 952 cm^{-1} im (2:11)-Wolframat erhöht sich die Frequenz der Valenzschwingung kantenverbrückender Sauerstoffatome von 785 cm^{-1} auf 799 cm^{-1} , was auf eine geringe Vergrößerung des Bindungswinkels in $\text{W} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{W}$ -Brücken zurückgeführt werden kann. In beiden Isopolywolframationen ist diese Absorptionsbande stark verbreitert.

Im niederfrequenten Schwingungsbereich werden in den IR-Spektren beider Anionen praktisch identische Frequenzlagen bei etwa 400 und 376 cm^{-1} gefunden. Außerdem sind beide Polyanionen durch eine Bande bei 243 cm^{-1} gekennzeichnet, die für das Tributylammonium-(5:24)-Wolframat bei 242 cm^{-1} gefunden wird. Eine bei 420 cm^{-1} im (2:11)-Wolframat auftretende Schulter ist im Spektrum des (5:24)-Wolframats stärker ausgeprägt. Im niederfrequenten Bereich der IR-Spektren aller bisher bekannten "echten" Metawolframate ist eine Bande dieser Frequenz charakteristisch und am intensivsten.

Das Raman-Spektrum des TPP-(5:24)-Wolframats ist in der Abbildung 20 dargestellt. Es wird in der Tabelle 25 mit dem Raman-Spektrum des Tributylammonium-(5:24)-Wolframats (3) verglichen.

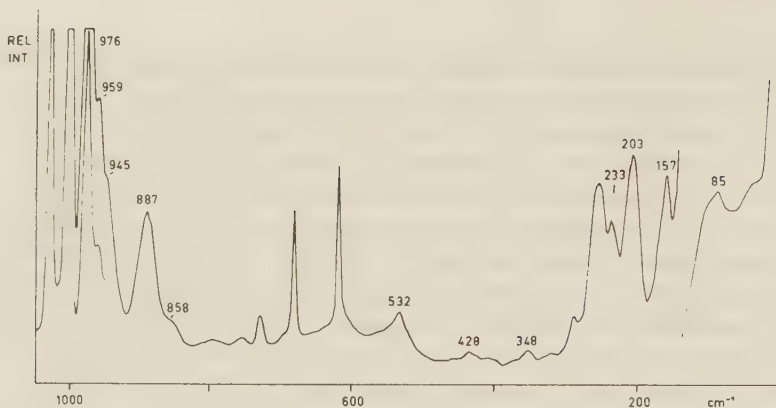


Abb. 20 Raman-Spektrum des TPP-(5:24)-Wolframats

$[(C_4H_9)_3NH]_5 [HW_{12}O_{38}(OH)_2]$ (3)	$[(C_6H_5)_4P]_5 [HW_{12}O_{38}(OH)_2]$ eigene Messungen
971 s	976 s
952 s	959 m
	945 sh
883 m	887 m
865 sh	858 sh
535 w, br	532 w, br
433 w	428 vw
348 w	348 w
235 s	233 m
200 m	203 s
163 m	157 s
86 s	85 m

Tab. 25 Raman-Banden (cm^{-1}) des protonierten "echten" Metawolframations [(5:24)-Wolframate]

Die Wellenzahlwerte der IR- und Raman-Spektren des TPP-(2:11)-Wolframats zeigt die folgende Tabelle 26:

TPP - (2:11) - Wolframats	
IR-Banden	Raman-Banden
	981 s
	974 s
952 s	957 sh
945 sh	
882 s	892 w
	852 sh
799 vs, br	
	535 w, br
420 sh	
401 m	
376 m	
360 sh	
243 w, br	231 m
	198 m ¹⁾
	153 w
	85 m

Tab. 26 IR- und Raman-Banden (cm^{-1}) des (2:11)-Wolframats

¹⁾ koinzidiert mit einem Kation-Peak

Die frequenzhöchsten Raman-Banden liegen im TPP-(5:24)-Wolframats bei 976 und 959 cm^{-1} gegenüber 971 und 952 cm^{-1} im Tributylammoniumsalz. Die Bande bei 959 cm^{-1} ist hierbei intensitätsschwächer. Beide Peaks sind den Schwingungen endständiger Sauerstoffatome zuzuordnen. Daneben erscheint eine Schulter bei 945 cm^{-1} und eine charakteristische Bande mittlerer Intensität bei 887 cm^{-1} . Eine gute Übereinstimmung

der Bandenlagen ist auch im niederfrequenten Bereich zu beobachten. Die verstärkte Intensität der Raman-Linie bei 203 cm^{-1} gegenüber dem Tributylammoniumsalz ist auf eine Koinzidenz des Anionenpeaks mit einem Peak des TPP-Kations zurückzuführen. Das Raman-Spektrum des TPP-(2:11)-Wolframats, das in Abbildung 21 wiedergegeben ist, zeigt eine schwache Fluoreszenz.

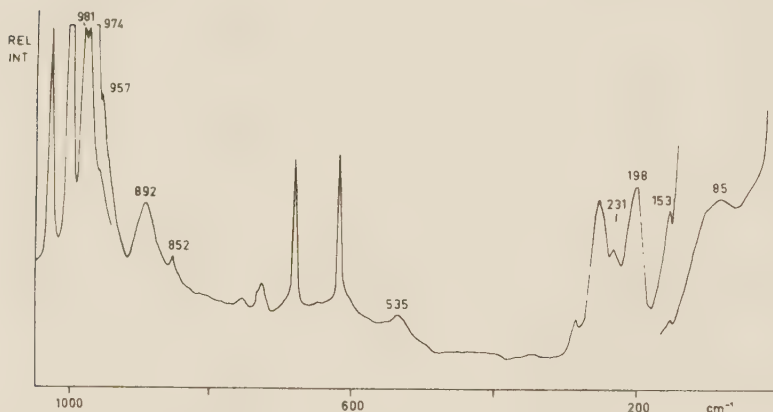


Abb. 21 Raman-Spektrum des TPP-(2:11)-Wolframats

Es wird ebenso wie das Spektrum des TPP-(5:24)-Wolframats mit der blaugrünen Erregerlinie (488 nm) des Argon-Lasers bei nicht zu hoher Energie an der Probe aufgenommen, da sonst Substanzveränderungen auftreten können. Das TPP-(2:11)-Wolframats ist im Bereich der totalsymmetrischen Schwingungen terminaler Sauerstoffatome durch eine intensive, gegenüber dem (5:24)-Wolframats aufgespaltene Raman-Streulinie mit zwei Intensitätsmaxima bei 981 und 974 cm^{-1} gekennzeichnet. Dies deutet auf zwei verschiedene Bindungslängen in den W-O-Bindungen der endständigen Sauerstoffatome mit unterschiedlichem π -Bindungsanteil hin. Daneben erscheint ein intensitätsschwacher Peak bei 957 cm^{-1} ,

während eine Schulter unterhalb von 950 cm^{-1} nicht mehr zu erkennen ist. Im Schwingungsbereich verbrückender Sauerstoffatome wird für das (5:24)-Wolframat eine Bande bei 887 cm^{-1} beobachtet, die im (2:11)-Wolframat mit 892 cm^{-1} geringfügig zu höheren Wellenzahlen verschoben ist.

Aufgrund der sehr großen Ähnlichkeit der IR- und Raman-Spektren des TPP-(5:24)-Wolframats und des TPP-(2:11)-Wolframats ist anzunehmen, daß die Polyanionen dieser Salze aus ähnlichen Baugruppen aufgebaut sind, in denen sich die Bindungslängen der endständigen W-O-Bindungen und wahrscheinlich die Bindungswinkel an den kantenverbrückenden Sauerstoffatomen etwas voneinander unterscheiden. Da beide Isopolywolframationen außerdem die erwähnte typische IR-Absorptionsbande bei 243 cm^{-1} aufweisen, die auch im "echten" Metawolframat auftritt, ist eine strukturelle Ähnlichkeit zwischen (5:24)-, (2:11)- und "echtem" Metawolframat nicht auszuschließen.

Gegenüber den IR-Spektren des TPP-Dekawolframats und des TPP-Hexawolframats, in denen keine Valenz- und Deformationsschwingungen auftreten, an denen OH-Gruppen beteiligt sind, lassen sich diese Schwingungsbanden in den IR-Spektren des TPP-(5:24)-Wolframats und des TPP-(2:11)-Wolframats erkennen. Im OH-Valenzschwingungsbereich zeigt das (5:24)-Wolframat eine schwache Absorptionsbande bei 3495 cm^{-1} , die im (2:11)-Wolframat bei 3460 cm^{-1} liegt. Die entsprechende Deformationsschwingung wird für beide Substanzen bei 1630 cm^{-1} als schwache Bande beobachtet.

6.4 IR- und Raman-Spektren des Tetraphenylphosphonium- iso-(1:6)-Wolframats

Zur Identifizierung des TPP-iso-(1:6)-Wolframats stehen keine Vergleichsspektren zur Verfügung, da diese Substanz ein bisher unbekanntes Isopolywolframation enthält. Das iso-(1:6)-Wolframat liefert sehr ausgeprägte IR- und Raman-Spektren, die in den Abbildungen 22 und 23 wiedergegeben sind.

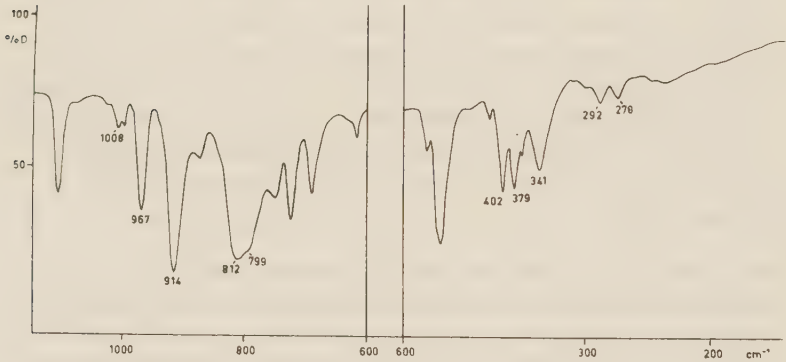


Abb. 22 IR-Spektrum des TPP-iso-(1:6)-Wolframats

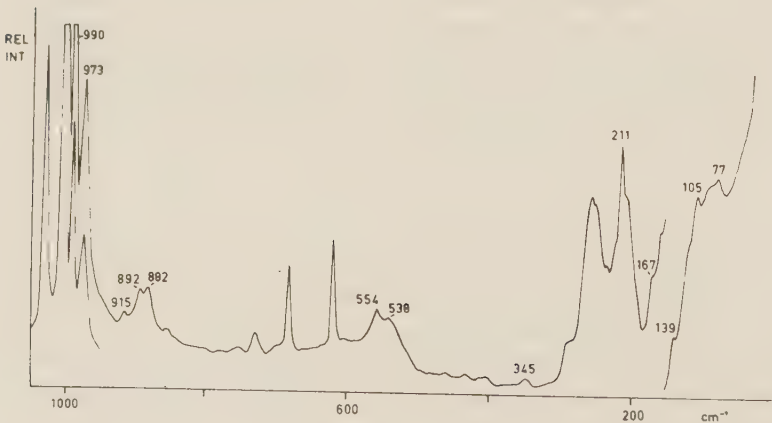


Abb. 23 Raman-Spektrum des TPP-iso-(1:6)-Wolframats

Die Wellenzahlwerte in cm^{-1} und relativen Intensitäten der IR- und Raman-Banden des TPP-iso-(1:6)-Wolframats sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

TPP-iso-(1:6)-Wolframat	
IR-Banden	Raman-Banden
1008 w	990 vs
967 m	973 s
914 vs	915 vw
	892 w
875 vw	882 w
812 s, br	
799 sh	
553 w	554 w
	538 w, br
402 m	
379 m	
363 w	
341 m	345 vw, br
292 w, br	
278 w, br	
240 vw, br	
	211 s
	167 sh
	139 sh
	105 m
	77 m

Tab. 27 IR- und Raman-Banden (cm^{-1}) des
iso-(1:6)-Wolframats

Die intensivste Raman-Streulinie liegt mit 990 cm^{-1} zwischen den Werten, die für das Dekawolframat- und das Hexawolframat beobachtet werden. Diese Bande kann den Valenzschwingungen terminaler Sauerstoffatome in W-O-Bindungen zugeordnet werden, deren Bindungslänge bei etwa $1.7\text{ \AA}$ liegen sollte. Oberhalb dieser Frequenz wird im IR-Spektrum eine für Isopolywolframationen sehr hohe Absorptionsbande bei 1008 cm^{-1} gefunden. Bei Zuordnung dieser Bande zu Schwingungen endständiger Sauerstoffatome sollten in dem Anion W-O-Bindungen mit noch größerer Kraftkonstante, entsprechend einem höheren π -Bindungsanteil, auftreten. Die Raman-Bande mittlerer Intensität bei 973 cm^{-1} entspricht der IR-Absorptionsbande bei 967 cm^{-1} und ist nach den Zuordnungsregeln von R. Mattes (78) ebenfalls auf Schwingungen von Sauerstoffatomen an freien Oktaederecken gegen die zentralen Wolframatome der jeweiligen Koordinationspolyeder zurückzuführen.

Im Unterschied zu den bisher bekannten IR-Spektren von Isopolywolframationen wird beim iso-(1:6)-Wolframat die intensivste IR-Bande (914 cm^{-1}) im Bereich der Schwingungen eckenverbrückender Sauerstoffatome beobachtet, was einer relativen Erhöhung der Anzahl von W-O-W-Brücken im iso-(1:6)-Wolframat gegenüber dem $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ und dem $[\text{HW}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{5-}$ entsprechen kann. Die Schwingung verursacht auch eine sehr schwache Raman-Linie bei 915 cm^{-1} . Die IR-Absorptionsbande oberhalb von 800 cm^{-1} , die den Schwingungen kantenverbrückender Sauerstoffatome zuzuschreiben ist, ist stark verbreitert. Sie erreicht ihr Maximum bei 812 cm^{-1} und weist bei 799 cm^{-1} eine Schulter auf. Die Verbreiterung der Bande wird wahrscheinlich durch das Auftreten von $\text{W} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{W}$ -Brücken mit etwas unterschiedlichen Bindungswinkeln hervorgerufen. Durch die parallel dazu bei etwa 875 cm^{-1} erscheinende schwache Bande oder Schulter läßt sich das Vorliegen von Baugruppen, wie sie im (5:24)-Wolframat auftreten, oder auch eine geringfügige Beimischung an (5:24)-Wolframat nicht ausschließen. Bei 553 cm^{-1} wird eine Bande beobachtet, die IR- und Raman-aktiv ist. Im niederfrequenten Bereich ist das Polywolframat

insbesondere durch die IR-Absorptionsbanden bei 402, 379 und 341 cm^{-1} und durch einen intensiven Raman-Peak bei 211 cm^{-1} gekennzeichnet.

Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit der Schwingungsspektren des TPP-iso-(1:6)-Wolframats mit denen des TPP-Silico-Wolframats, das durch Fällung der Silicowolframsäure mit TPP-Bromid in wäßriger Lösung erhalten wird (vgl. Kap. 8.2). Im Bereich der Wolfram-Sauerstoff-Valenzschwingungen sind die IR-Spektren praktisch miteinander identisch. Die Absorptionsbanden des iso-(1:6)-Wolframats bei 1008, 967, 914 und 812 cm^{-1} sind auch im Intensitätsverhältnis vergleichbar mit den Banden des Silicowolframats, die bei 1009, 966, 916 und 797 cm^{-1} zu beobachten sind, wobei nur die letztere zu niedriger Wellenzahl verschoben ist. Von W. Bollmann (74) wird die frequenzhöchste Bande in der freien Silicowolframsäure bei 1020 cm^{-1} und in Alkali- bzw. Erdalkalisilicowolframaten bei 1018 bis 1020 cm^{-1} gefunden und nicht auf Schwingungen des zentralen SiO_4 -Tetraeders zurückgeführt. P. Rabette und D. Olivier (75) ordnen die von ihnen für die freie Säure bei 1005 cm^{-1} registrierte IR-Bande dagegen der asymmetrischen Si-O-Valenzschwingung zu. Die im IR-Spektrum des iso-(1:6)-Wolframats zu beobachtende Schulter bei 875 cm^{-1} tritt im Silicowolformat als Bande mittlerer Intensität bei 882 cm^{-1} auf.

Im niederfrequenten Bereich ist das IR-Spektrum des TPP-Silicowolframats bandenärmer als das des TPP-iso-(1:6)-Wolframats. Anstelle der sehr intensiven Absorptionsbanden bei 386 cm^{-1} und der schwachen Bande bei 286 cm^{-1} im Silicowolformat treten im iso-(1:6)-Wolformat Doppelbanden bei 402 und 379 bzw. 292 und 278 cm^{-1} auf.

Auch im Raman-Spektrum haben die beiden frequenzhöchsten Banden mit 990 bzw. 973 cm^{-1} für das iso-(1:6)-Wolformat und 989 bzw. 968 cm^{-1} für das Silicowolformat vergleichbare Frequenzlagen. Die in dem Isopolywolformat sehr schwache Bande bei 915 cm^{-1} tritt im Silicowolformat bei 907 cm^{-1} mit wesentlich größerer Intensität auf. Im niederfrequenten Bereich ist der gleiche Intensitätsunterschied an einer Raman-Linie bei 247 cm^{-1} zu beobachten.

7. UV-Spektren der Tetraphenylphosphonium-Isopolywolframate

Die Elektronenanregungsspektren von Isopolywolframat in wäßriger Lösung und von verschiedenen angesäuerten Wolframatlösungen sind bisher insbesondere von O. Glemser et al. (15) im UV-Bereich untersucht worden. Aufgrund von Messungen an Wolframatlösungen, die über eine Azidifikation von 1,50 hinaus angesäuert wurden, entdeckten die Autoren das Polywolframat Y, dessen UV-Spektrum eine ausgeprägte Absorptionsbande bei 320 nm und eine Schulter bei 260 nm aufweist. J. Fuchs et al. (18) haben die Identität der UV-Spektren einer frisch hergestellten Lösung von Kaliumpolywolframat Y und einer Lösung des Tetra-butylammoniumdekawolframats in Aceton festgestellt und das Polywolframat Y als $W_{10}O_{32}^{4-}$ formuliert. Das UV-Spektrum von in Methanol gelösten Trialkylammoniumisopolywolframat mit dem Base-Säure-Verhältnis 5:24 entspricht dem der wäßrigen Lösung des "echten" Natriummetawolframats, $Na_6W_{12}O_{38}(OH)_2 \cdot 28 H_2O$ (18). Es weist ein Absorptionsmaximum bei ~ 257 nm und ein Absorptionsminimum bei ~ 243 nm auf (15). Das UV-Spektrum einer auf die Azidifikation 1.66 angesäuerten methanolischen Wolframatlösung, aus der mit Tetrabutylammoniumbromid ein Hexawolframat fällbar ist, wurde von M. Boyer und B. Le Meur (62) aufgenommen. Es zeigt ein Absorptionsmaximum bei 275 nm.

Die Elektronenanregungsspektren der TPP-Isopolywolframate werden in Lösung mit dem Beckman-Spektralphotometer DK 1 aufgenommen. Das nach dem Doppelstrahlprinzip arbeitende Gerät mißt das Energieverhältnis der aus Proben- und Vergleichskanal auf den Detektor (Photomultiplier) fallenden Strahlung. Als Lichtquelle dient eine Deuteriumlampe und als Monochromator ein Quarzprisma. Es wird die Extinktion der in Acetonitril gelösten Salze gegen Acetonitril als Standard gemessen. Die Schichtdicke der Quarzküvetten beträgt jeweils 2 mm. Die Elektronenanregungsspektren werden im Bereich von 450 bis 240 nm registriert. Während die Durchlässigkeitsgrenze des als Lösungsmittel verwendeten Acetonitrils bei einer Schichtdicke von

1 cm bei 220 nm liegt, zeigt das TPP-Kation eine Eigenabsorption im Gebiet von etwa 280 bis 250 nm. Zur Bestimmung der Kation-Absorptionsbanden wird das UV-Spektrum einer 10^{-3} m Lösung von TPP-Bromid in Acetonitril aufgenommen (Abbildung 24). Die beobachteten Bandenlagen bei 262, 268 und 276 nm befinden sich in guter Übereinstimmung mit den von L. Horner und H. Oediger (97) angegebenen Werten.

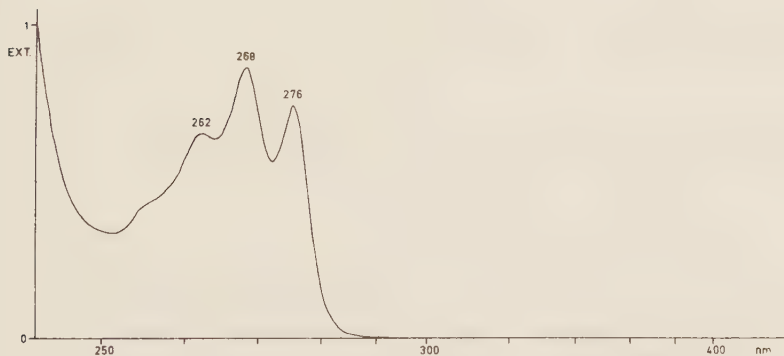


Abb.24 UV-Spektrum einer 10^{-3} m Lösung von TPP-Bromid in Acetonitril

Die UV-Spektren der fünf isolierten TPP-Isopolywolframate sind in den Abbildungen 25 bis 27 wiedergegeben. Die Abbildung 25 zeigt das Absorptionsspektrum einer frisch angesetzten 10^{-4} m Lösung des in festem Zustand schwach gelben TPP-Dekawolframats in Acetonitril. Die für das $W_{10}O_{32}^{4-}$ -Anion charakteristische Absorptionsbande wird bei 324 nm beobachtet. Die bei etwa 260 nm zu erwartende Schulter wird durch die Absorptionen des Kations überdeckt, bewirkt aber im Absorptionsminimum bei etwa 250 nm höhere Extinktionswerte als sie dem TPP-Bromid entsprechen.

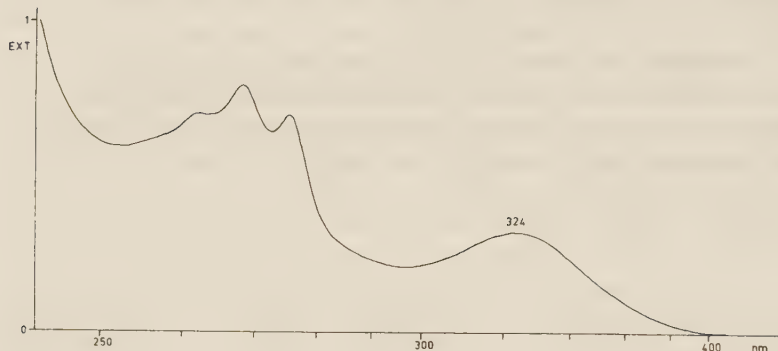


Abb. 25 UV-Spektrum einer 10^{-4} m Lösung von TPP-Dekawolframat in Acetonitril

Das UV-Spektrum des Hexawolframats, das von einer frisch hergestellten $2 \cdot 10^{-4}$ m Lösung des TPP-Hexawolframats in Acetonitril aufgenommen wird, ist in Abbildung 26 dargestellt. Der Anstieg der Extinktionskurve ist für das im festen Zustand farblose Salz gegenüber dem TPP-Dekawolframat zu kürzeren Wellenlängen verschoben und beginnt bei etwa 340 nm. Unterhalb 300 nm verstärkt sich die Absorption und deutet die Ausbildung der für das Hexawolframat charakteristischen Absorptionsbande bei 275 nm an, die aber durch die starke langwelligste Absorptionsbande des Kations bei 276 nm überlagert wird. Im Bereich des Absorptionsminimums bei etwa 250 nm sind die Extinktionswerte kleiner als beim Dekawolframat und vergleichbar mit denen des TPP-Bromids, da das $W_6O_{19}^{2-}$ -Anion bei diesen Wellenlängen selbst ein Absorptionsminimum aufweist. Dies folgt aus einem Vergleich mit dem UV-Spektrum einer Lösung des Tetrabutylammoniumhexawolframats in Acetonitril, das ebenfalls in Abbildung 26 wiedergegeben ist. Da das Tetrabutylammonium-Kation gegenüber

dem TPP-Kation in diesem Bereich keine Eigenabsorptionen aufweist, ist die auf das $W_6O_{19}^{2-}$ -Anion zurückzuführende Absorptionsbande bei etwa 279 nm gut ausgeprägt. Im strukturell gleichartigen TPP-Hexamolybdat ist diese Bande ebenfalls getrennt zu beobachten, da sie zu größeren Wellenlängen verschoben ist und nicht von den Kationabsorptionen überlagert wird.

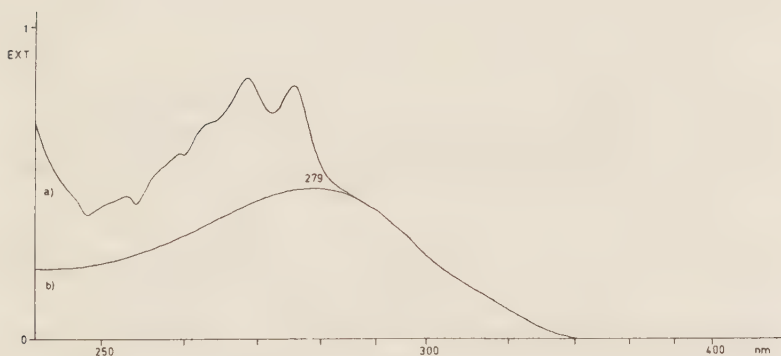


Abb. 26 UV-Spektren der $2 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen
a) von TPP-Hexamolybdat und
b) von Tetrabutylammonium-Hexamolybdat
in Acetonitril

Die UV-Spektren der farblosen TPP-Isopolywolframate mit den Base-Säure-Verhältnissen iso- 1:6, 2:11 und 5:24 sind untereinander sehr ähnlich (Abbildung 27).

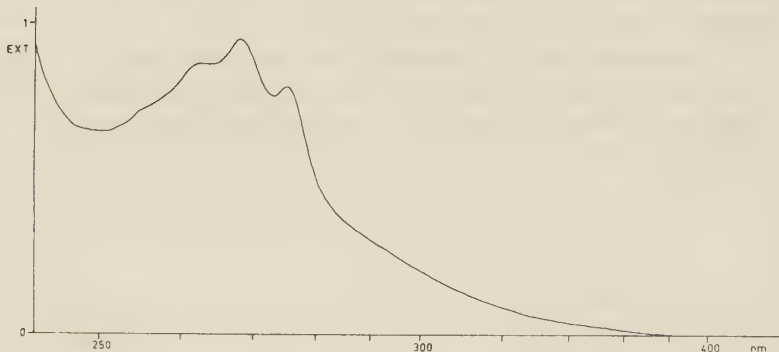


Abb. 27 UV-Spektrum der 10^{-4} m Lösung von TPP-iso-(1:6)-Wolframat in Acetonitril. (Die Spektren des (2:11)- und (5:24)-Wolframats sind davon nicht unterscheidbar)

Eine getrennte und charakteristische Absorptionsbande zeichnet sich neben den intensiven Kation-Absorptionen nicht ab. Die jeweils frisch angesetzten etwa 10^{-4} m Lösungen der drei Salze in Acetonitril ergeben gegenüber der Lösung des TPP-Bromids im Bereich von 400 bis 280 nm einen nach kürzeren Wellenlängen zunehmenden Anstieg der Extinktionswerte. Sie tragen außerdem dazu bei, daß das Absorptionsminimum im Gebiet von etwa 250 nm bei höheren Extinktionswerten liegt, als es dem TPP-Kation entspricht. Bei allen drei Salzen ist, verglichen mit dem UV-Spektrum des Kations, die Kation-Absorptionsbande bei 262 nm intensiver als die bei 276 nm liegende Bande. Dies läßt auf eine zusätzliche Absorption im Bereich von 260 nm schließen, die auf das jeweilige Isopolywolframation zurückzuführen ist. Ein UV-Spektrum dieser Art besitzt große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Metawolframations und dieses wiederum hat einen gleichartigen Verlauf wie die UV-Spektren des Dodekawolframatophosphat-

und silicat-Anions. O. Glemser et al. (15) leiten daraus eine Strukturgleichheit des Metawolframations mit den beiden Heteropolyanionen in Lösung ab.

Die Extinktionskoeffizienten der Absorptionsbanden der untersuchten TPP-Isopolywolframate liegen in der Größenordnung von $10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Absorptionsbanden, die auf $d \rightarrow d$ -Übergänge zurückzuführen sind, weisen dem Paritätsverbot entsprechend um zwei bis drei Zehnerpotenzen kleinere Extinktionskoeffizienten auf und sind für Wolfram-(VI)-Ionen mit einer $5d^0$ -Elektronenkonfiguration nicht anzunehmen. Wahrscheinlich werden die Absorptionsbanden der Isopolywolframationen durch Elektronenübergänge zwischen den als Liganden fungierenden Sauerstoffatomen und den Wolframatomen verursacht und sind als Charge-Transfer-Banden zu betrachten. Diese Elektronenübergänge aus den p-Orbitalen des Sauerstoffs in die freien d-Orbitale des Wolframs können in Übereinstimmung mit der Laporte-Regel als intensitätsstarke Absorptionen im UV-Bereich auftreten. Ob an den Übergängen bevorzugt terminale oder verbrückende Sauerstoffatome beteiligt sind, läßt sich noch nicht entscheiden.

8. Tetraphenylphosphonium - Heteropolywolframate

8.1 Bildung und schwingungsspektroskopische Untersuchung von Tetraphenylphosphonium-Phosphowolframaten

Zur Klärung der komplizierten Reaktionen, die im angesäuerten wäßrigen Wolframatssystem unter Bildung der Isopolywolframate ablaufen, kann ein Vergleich mit den Heteropolywolframat-systemen durch Untersuchung bei vergleichbaren Bedingungen beitragen. Das im Isopolywolframatssystem im Azidifikations-bereich von etwa 0.6 bis 1.4 mit TPP-Ionen ausfällbare, wahrscheinlich protonierte "echte" Metawolframat tritt im P-W-System als Anion der Form $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ in unprotonierter Form auf. Salze mit diesem Anion und die entsprechende freie Säure kristallisieren leicht, so daß ihre Kristallstruktur (40 - 45) bekannt ist. Das P-Heteroatom befindet sich im Zentrum der tetraedrischen Lücke des "Keggin"-Anions und ist von vier nächsten Sauerstoffatomen umgeben. Ist das $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ -Anion durch TPP-Ionen fällbar, so kann dies ein Hinweis auf eine Fällbarkeit eines Isopolywolframations gleichen oder strukturell sehr ähnlichen Typs aus den angesäuerten Wolframatlösungen sein. Prinzipiell sollte, unter der Voraussetzung eines entsprechenden Löslichkeitsproduktes, die Bildung einer Verbindung aus den TPP-Kationen und einem Isopolywolframation mit der "Keggin"-Struktur möglich sein. Eine Protonierung der Anionenstruktur kann dabei den Ladungs-ausgleich bewirken, der sonst durch den großen Raumbedarf der TPP-Kationen erschwert wird.

Erste Untersuchungen der Reaktion von TPP-Ionen mit Hetero-polywolframaten wurden von R. Ripan et al. (70) durchgeführt. Danach sollen in der Heteropolywolframat-Reihe mit TPP-Chlorid ausschließlich die Anionen des Typs $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$ (wobei n die Oxidationszahl von X darstellt) fällbar sein, d.h. sowohl in der Iso- als auch in der Heteropolywolframat-Reihe

sollen nur die Dodekawolframate in Wasser schwerlösliche TPP-Salze bilden.

Da sich die Fällungsreaktionen im reinen Wolframatsystem durch das Auftreten mehrerer, sich überlagernder Gleichgewichte als wesentlich komplizierter herausgestellt haben, wird zur Untersuchung des P-W-Systems analog vorgegangen, wobei die hergestellten Fällungen von TPP-Phosphor-Wolfram-Salzen isoliert und durch Aufnahme der Schwingungsspektren identifiziert werden.

8.1.1 Reaktionen angesäuerter phosphat- und wolframathaltiger Lösungen mit Tetraphenylphosphonium-Ionen

Als Ausgangslösung dient eine durch Auflösen von 14,326 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ und 13,194 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ in dest. Wasser und Auffüllen auf 1 l gewonnene Lösung, die 0.04 m in bezug auf PO_4^{3-} und WO_4^{2-} ist. Jeweils 100 ml dieser Lösung werden durch Zugabe von 40, 70, 100, 140 bzw. 200 ml 0.04 m Salzsäure auf die Azidifikationen 0.4, 0.7, 1.0, 1.4 bzw. 2.0 angesäuert. Sofort nach Säurezusatz werden die Lösungen jeweils mit 100 ml einer 0.04 m wäßrigen TPP-Bromidlösung gefällt. In allen 5 Ansätzen haben sich spätestens nach einigen Stunden weiße Niederschläge deutlich abgesetzt, wobei die überstehende Lösung jeweils klar wird. Die Niederschlagsmenge nimmt, ähnlich wie bei den Isopolywolframاتفällungen, mit steigender Azidifikation zu. Auch in der Probe mit der geringsten Azidifikation (0.4) erfolgt hierbei, im Gegensatz zu dem entsprechenden Versuch in der Isopolywolframats-Reihe, eine sofortige Trübung. Die Niederschläge werden über D 4-Glasfildertiegel abgesaugt, mit dest. Wasser und Methanol gewaschen und bei 50 bis 60°C getrocknet. Von den gewonnenen

Präparaten werden die IR- und Raman-Spektren aufgenommen.

Da durch den Einsatz des sek. Natriumphosphats die wolfram- und phosphathaltigen Lösungen bei gleicher Azidifikation (H^+/WO_4^{2-}) nicht den gleichen pH-Wert aufweisen wie die Lösungen im reinen Wolframat-System, wird zusätzlich eine auf die Azidifikation 5.0 angesäuerte Lösung untersucht. Auf diese Weise kann festgestellt werden, ob analog dem Isopolywolframat-System eine Heteropolyanionenspezies auftritt, deren Existenz- und Fällbarkeitsbereich oberhalb dessen von Dodekawolframat liegt. In einer solchen Lösung bildet sich sofort ein kräftiger weißer Niederschlag, der sich innerhalb weniger Minuten absetzt und wie oben beschrieben, behandelt wird.

Entsprechend dem Isopolywolframat-System wird die Möglichkeit einer Veränderung der angesäuerten Ausgangslösung bei den Azidifikationen 2.0 und 5.0 durch Temperaturerhöhung untersucht. 100 ml der, bezogen auf Wolframat und Phosphat 0.04 m Ausgangslösung, werden mit 200 ml 0.04 m Salzsäure versetzt und anschließend 30 min. am Rückflußkühler gekocht. Nach Abkühlen auf 50 - 60°C wird mit 100 ml einer 0.04 m wäßrigen TPP-Bromidlösung gefällt, und nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der weiße Niederschlag wie angegeben behandelt. Eine auf die Azidifikation 5.0 angesäuerte Ausgangslösung wird 60 min. lang unter Rückfluß gekocht und anschließend bei 80°C gefällt.

Die IR- und Raman-Spektren der aus den gekochten Lösungen erhaltenen TPP-Fällungen werden ebenfalls aufgenommen. Sie werden den Schwingungsspektren gegenübergestellt, die von den Fällungen der frisch angesäuerten Lösungen registriert werden.

8.1.2 Reaktion der Dodekawolframato-phosphorsäure mit Tetraphenylphosphonium - Ionen

Bei der Fällung angesäuerter phosphat- und wolframathaltiger wäßriger Lösungen durch TPP-Ionen können, ähnlich wie bei der Fällung der reinen angesäuerten Wolframatlösungen die TPP-Salze in verschiedenen Gemischen oder in einzelnen Azidifikationsbereichen auch als reine definierte Substanzen anfallen. Um entscheiden zu können, ob an diesen Gemischen das Dodekawolframato-phosphation anteilig ist oder ob es im Bereich höherer Azidifikationen auch als reines TPP-Salz ausfällt, wird zunächst das TPP-Dodekawolframato-phosphat durch Umsetzung der entsprechenden Ausgangsstoffe dargestellt.

Hierzu werden 100 ml einer etwa 0.01 m wäßrigen Lösung der Wolframato-phosphorsäure, $H_3 [PW_{12}O_{40}] \cdot x H_2O$, bei Raumtemperatur direkt mit 100 ml einer 0.04 m wäßrigen TPP-Bromidlösung versetzt. Der sofort ausfallende kräftige weiße Niederschlag wird über einen Glasfildertiegel abfiltriert, mit dest. Wasser und Methanol gewaschen. Von dem bei 60°C getrockneten TPP-Dodekawolframato-phosphat werden die Schwingungsspektren aufgenommen. Das Salz kann leicht aus Acetonitril umkristallisiert werden.

8.1.3 Aufnahme und Diskussion der Schwingungsspektren der isolierten TPP-Phosphor-Wolfram-Verbindungen

Die IR-Spektren der Phosphor-Wolfram-Verbindungen werden analog denen der Isopolywolframate im Bereich von 140 bis 4000 cm^{-1} registriert. Die Ausgangssubstanzen und die Fällungen gelangen als Nujol-Suspensionen zwischen NaCl- bzw. Polyäthylenplatten zur Vermessung. Die Wellenzahlwerte der IR-Absorptionsbanden aller isolierten Fällungen sind in der Tabelle 28 angegeben.

Az.	Wellenzahlen														
0.4 ¹	1051	1040	(957)	946	890	870	810	(792)							
0.7 ¹	1051	1040	(957)	946	889	871	815	793	404	377	332	265			
1.0 ¹	1050	1041	(958)	947	887	870	814	793	404	376	333	266			
1.4 ¹	1051	1042	(958)	949	890	869	815	794	404	375	333	266			
2.0 ¹	1050	1041	(956)	949	890	870	816	(793)	405	377 (344)	331	298	266	199	
2.0 ²	1050	1041	(956)	949	890	870	812	794	405	377 (344)	331	298	266	199	
5.0 ¹	1076	(1045)	975	955	893	(878)	813	594	386		334	277	265	196	
5.0 ²	1079	(985)	976		894		817	595	388		338	278	266	196	

Tab. 28 IR-Anionen-Banden (cm^{-1}) der TPP-Wolframatophosphat-Fällungen in Abhängigkeit von der Azidifikation und der Alterung der Lösungen

¹ frisch angesäuert
² gekocht

Das IR-Spektrum der hydratisierten Dodekawolframatophosphorsäure wurde bereits mehrfach (73,74,75,98-100) aufgenommen. Die in der Literatur angegebenen Werte sind in der Tabelle 29 den eigenen IR-Meßwerten der freien Säure, des TPP-Dodekawolframatophosphats und der bei der Azidifikation 5.0 nach dem Kochen durch Zugabe von TPP-Ionen erhaltenen Fällung gegenübergestellt.

$H_3PW_{12}O_{40} \cdot aq$				$[(C_6H_5)_4P]_3PW_{12}O_{40}$	
(73)	(98)	(99)	eigene Messungen ¹	eigene Messungen (a)	(b)
1080 (6)	1080 s	1080	1075 s	1077 vs	1079 vs
			997 sh	985 sh	985 sh
980 (10)	985 s	987	978 vs	974 vs	976 vs
892 (5)	887 s	892	903 m	893 s	894 s
805 (10)br	807 vs		813 vs,br	813 vs,br	817 vs,br
775 sh		775			
598 (1)	598 m	597	595 m	596 m	595 m
529 (1)	525 m	527	508 m	510 sh	512 sh
	480 w	464			
	425 w				
388 (7)	382 s	385	380 s	387 s	388 s
381 sh				374 sh	374 sh
341 (2)	338 s	331	338 m	338 m	338 m
280 sh	278 sh		277 w	278 w	278 w
269 (3)	263 m	255	261 m	265 m	266 m
	240 w				
	207 w				
	193 w		192 w	195 w	196 w
	160 w				
	146 w				
	130 w				
	109 w				
	92 m				

Tab. 29 IR-Banden (cm^{-1}) des Dodekawolframatophosphations¹
¹gemessen an $H_3PW_{12}O_{40} \cdot x H_2O$, p.A., Merck
(a) dargestellt aus der freien Säure
(b) gefällt nach Kochen einer Lösung der Az. 5.0

Alle Banden des Spektrums, die auf IR-aktive Schwingungen des Heteropolyanions der Säure zurückzuführen sind, treten auch in dem direkt gefällten und in dem aus der gekochten Lösung der Azidifikation 5.o erhaltenen TPP-Dodekawolframato-phosphat auf. Ebenso besteht Übereinstimmung mit den Schwingungsfrequenzen anderer Salze (74) der Dodekawolframato-phosphorsäure. Das IR-Spektrum des TPP-Dodekawolframato-phosphats ist in Abbildung 28 dargestellt.

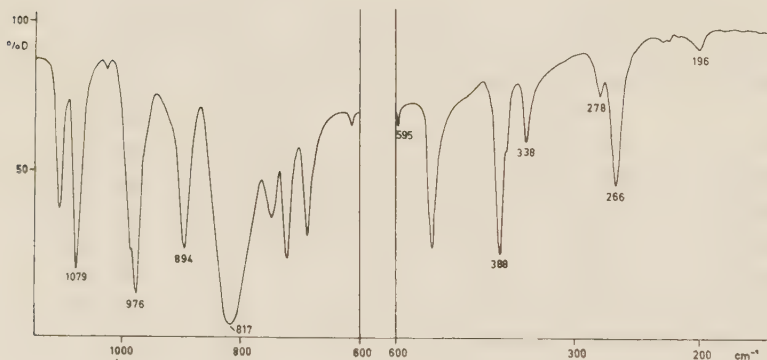


Abb. 28 IR-Spektrum des TPP-Dodekawolframato-phosphats
(gefällt aus einer gekochten Lösung der Az. 5.o).

Besonders charakteristisch und geeignet zur Identifizierung des $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ -Anions ist die intensive, vom Heteroatom abhängige Bande bei 1077 cm^{-1} , die von H. Hahn et al. (73) der dreifach entarteten asymmetrischen Valenzschwingung (F_2) des PO_4 -Tetraeders im Innern der "Keggin"-Struktur zugeordnet wird. Sämtliche Schwingungen des Wolfram-Sauerstoff-Gerüsts treten dagegen unterhalb von 1000 cm^{-1} auf. Die beiden Deformationsschwingungen des zentralen PO_4 -Tetraeders werden bei 596 cm^{-1} (F_2) im IR-Spektrum und bei 473 cm^{-1} (E) im Raman-Spektrum beobachtet.

Die IR-Absorptionsspektren aller Proben, die durch sofortige Fällung der frisch angesäuerten Ausgangslösung im Azidifikationsbereich von 0.4 bis 2.0 erhalten werden, sind miteinander identisch, aber unterschiedlich von den Spektren der reinen TPP-Isopolywolframate. Dies deutet daraufhin, daß in dem gesamten Bereich nur ein P-W-Heteropolyanion durch TPP-Ionen als schwerlösliches Salz ausgefällt wird. Das charakteristische Spektrum dieser TPP-Salzfällungen zeigt die Abbildung 29.

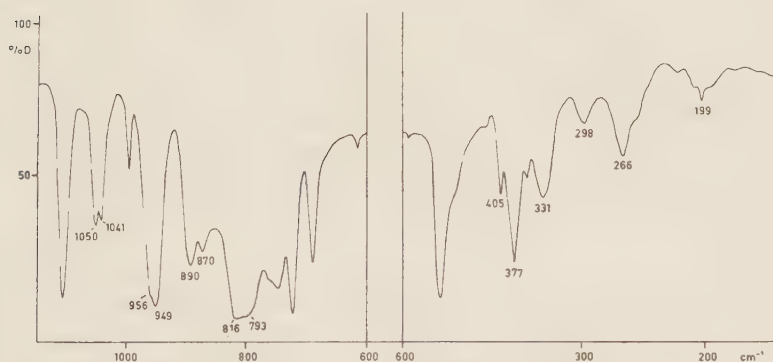


Abb. 29 IR-Spektrum der TPP-Salzfällung aus einer phosphat- und wolframathaltigen Lösung der Az. 2.0.

Da die für das $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ -Anion charakteristische Bande bei 1077 cm^{-1} in dem hier isolierten Phosphopolywolframation zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben und außerdem aufgespalten ist, muß angenommen werden, daß sich unter den gegebenen Bedingungen kein Dodekawolframation ausbilden kann. Die Verschiebung der Bande nach kleineren Wellenzahlen läßt vermuten, daß der Phosphor-Sauerstoff-Abstand in diesem Heteropolyanion gegenüber dem $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ -Anion vergrößert ist, entsprechend einer kleineren Kraftkonstante der P-O-Bindung.

Die Peaks der aufgespaltenen Bande liegen bei 1050 und 1041 cm^{-1} . Diese Aufspaltung der frequenzhöchsten Bande deutet auf eine Symmetrierniedrigung und damit auf eine teilweise Aufhebung der dreifachen Entartung der asymmetrischen PO_4 -Valenzschwingung hin.

Eine analoge Aufspaltung der für phosphorhaltige Heteropolyanionen im Bereich von 1030 bis 1100 cm^{-1} liegenden Bande wurde von R.D. Peacock und T.J.R. Weakley (101) bei der Untersuchung von Heteropolywolframat-Komplexen mit Lanthaniden gefunden. Danach ergibt das "ungesättigte" Heteropolyanion $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ der 11-Serie zwei diskrete IR-Banden bei 1038 und 1084 cm^{-1} . Auch in den Komplexen dieses Heteropolyanions mit Mn^{2+} , Co^{2+} und einigen Lanthaniden wird diese Aufspaltung beobachtet. Im Mn^{2+} - und im Co^{2+} -Komplex (1086 und 1071 cm^{-1} bzw. 1070 und 1055 cm^{-1}) liegt die Aufspaltungsdifferenz in vergleichbarer Größenordnung wie bei den isolierten TPP-Wolframtophosphat-Fällungen aus Lösungen geringer Azidifikation.

Auch im Bereich der Schwingungen des W-O-Gerüsts der TPP-Verbindung erhöht sich die Anzahl der Banden. Dies ist bei Vorliegen eines einheitlichen TPP-Salzes nur auf eine Symmetrierniedrigung des Heteropolyanions zurückzuführen. Die Schwingungsfrequenz der endständigen W-O-Gruppen ist gegenüber dem $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ -Anion zu kleineren Werten (949 cm^{-1}) verschoben. Im Bereich der ecken- und kantenverbrückenden Wolfram-Sauerstoff-Schwingungen sind Aufspaltungen zu beobachten.

Das IR-Spektrum der aus einer bei der Azidifikation 2.0 gekochten Lösung gefällten TPP-Phosphor-Wolfram-Verbindung zeigt, daß die bereits bei geringen Azidifikationen erhaltene Substanz unter diesen Bedingungen am besten ausgebildet wird. Zwei im langwelligen Bereich auftretende Banden dieses Salzes bei 199 und 266 cm^{-1} entsprechen Schwingungsfrequenzen, die auch im $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ -Anion auftreten. Die PO_4 -Deformationsschwingung ist intensitätsärmer und aufgespalten. Charakteristisch

ist in diesem Bereich außerdem die um 10 Wellenzahlen langwelligere Bande bei 377 cm^{-1} .

Bei Steigerung der Azidifikation auf 5.0 zeigen Fällungen, die aus frischen Lösungen bei Raumtemperatur erhalten werden, im IR-Spektrum bereits das Auftreten des $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ -Anions im Gemisch mit der bei niedrigeren Azidifikationen beständigeren und fällbaren Heteropolyanionenspezies an. Die Bande bei 1076 cm^{-1} ist stark ausgeprägt, während Aufspaltungen nur noch in Form von Schultern auf der langwelligen Flanke zu erkennen sind. Die bei gleicher Azidifikation nach Kochen der Lösung erhaltene Fällung ergibt ein IR-Spektrum, das völlig identisch mit dem des TPP-Dodekawolframato-phosphats, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ist, das durch Fällung der Wolframato-phosphorsäure mit TPP-Bromid erhalten wird. Den IR-Spektren folgend, wird das $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ -Anion erst bei Azidifikationen ausgebildet, bzw. fällbar, bei denen im Isopolywolframatsystem bereits das Dekawolframation die dominierende Spezies darstellt.

Das $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^+$ -Kation ist demnach in der Lage, mit Poly-anionen des "Keggin"-Typs thermodynamisch beständige Verbindungen zu bilden. Struktur und Aufbau des mit TPP-Ionen bei geringen Azidifikationen isolierbaren phosphorhaltigen Heteropolyanions sind dagegen unbekannt, so daß die wenigen in der Literatur (101) bisher vorliegenden schwingungsspektroskopischen Daten allein nicht für eine eindeutige Charakterisierung ausreichen. Sehr wahrscheinlich wird dieses Heteropolyanion eine niedrigere Symmetrie als T_d haben. Möglich ist das Auftreten eines $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ -Anions (93) (in protonierter Form) mit einer "Defekt-Keggin"-Struktur, die sich theoretisch aus der "Keggin"-Struktur durch Entfernung eines W-Atoms mit seinem endständigen O-Atom ergibt. Dies würde zu einer asymmetrischen Umgebung des zentralen PO_4 -Tetraeders und somit zu einer Aufspaltung der entsprechenden Valenzschwingung führen. Die Bildung des $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ -Anions bei höheren Azidifikationen wäre verständlich, da ungesättigte Heteropolyanionen bei stärkerem Ansäuern disproportionieren (101).

Die Raman-Spektren werden von den gefällten Substanzen, von der Dodekawolframtophosphorsäure und ihrem durch Fällung aus wäßriger Lösung gewonnenen TPP-Salz registriert. Die in der Literatur (98,99) angegebenen Ramanfrequenzen der freien Säure werden in der Tabelle 3o mit den eigenen Messungen und den für das TPP-Dodekawolframtophosphat beobachteten Schwingungsfrequenzen verglichen.

Die Wellenzahlen der Raman-Banden der TPP-Wolframtophosphat-Fällungen führen zu den gleichen Ergebnissen, die sich bereits aus den IR-Spektren ableiten lassen. In dem zum Vergleich aufgenommenen Raman-Spektrum des TPP-Dodekawolframtophosphats fällt die symmetrische Valenzschwingung des PO_4 -Tetraeders im $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ -Anion mit der totalsymmetrischen Pulsationsschwingung der Phenylringe des TPP-Kations bei etwa 1002 cm^{-1} zusammen und kann daher nicht getrennt beobachtet werden. Bis auf eine Verschiebung der Raman-Bande im Bereich der Schwingungen verbrückender Sauerstoffatome von 931 cm^{-1} in der freien Heteropolysäure auf 917 cm^{-1} in ihrem TPP-Salz sind die Spektren der beiden Substanzen bezüglich ihrer durch die Anionen bedingten Banden identisch.

Die bei der Azidifikation 5.o aus einer gekochten Lösung isolierte TPP-Verbindung liefert ihrerseits das gleiche Raman-Spektrum (Abbildung 3o und Tabelle 3o) wie das TPP-Salz der Dodekawolframtophosphorsäure. Daraus kann in Übereinstimmung mit den IR-Spektren geschlossen werden, daß es sich bei dieser Verbindung um das TPP-Dodekawolframtophosphat, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_3 [\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ handelt. Anstelle der für die freie Säure bei 990 cm^{-1} beobachteten Raman-aktiven Schwingung der $\text{W}=\text{O}$ -Gruppe treten im TPP-Salz zwei Frequenzen bei 995 und 987 cm^{-1} auf. Dies ist wahrscheinlich auf eine Phasendifferenz der Schwingungen der einzelnen $\text{W}=\text{O}$ -Bindungen zurückzuführen.

$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{aq}$			$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	
(98)	(99)	eigene Messung ¹	(a)	(b)
1011 (100)	1013	1013 vs	1005 vs ²	1004 vs ²
996 (30)			995 m	993 m
	991	990 s		
993 (30)			987 m	987 sh
925 (5)	932	931 m	917 m	917 m
900	892	892 w	896 w	896 w
840		808 vw	850 vw	853 vw
	781			
685		687 vw	692 sh	
580		577 vw	580 vw	580 vw
536 (5)	536	540 m	545 vw	535 w
522 (4)	530	527 m	530 w	
500			517 m	517 m
473 (1)	475	477 w	473 w	475 w
432	450	433 vw	433 vw	436 vw
414 (1)	420	417 vw	413 vw	414 vw
372	390	368 vw	375 vw	375 vw
337	330	338 w	338 vw	337 vw
313		314 vw	315 vw	315 vw
232 (15)	237	235 m	233 m	233 m
217,5 (35)	227	219 s	219 s	216 s
205		207 w	207 m ²	207 sh ²
187,5		187 w	190 vw	188 vw
156 (10)	157	162 m	157 w	157 w
144 (20)		147 m	145 m	145 m
101 (20)		104 s	103 s	103 s
87 (15)		90 s	90 s, sh	90 s
			63 m	68 m
		27 m	38 m	

Tab. 30 Raman-Banden (cm^{-1}) des Dodekawolframato-phosphations

¹ $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, p.A., Merck

²koinzidiert mit Kation-Bande

(a) Fällung einer wäßrigen Lösung der freien Säure

(b) Fällung einer bei der Az. 5.0 gekochten Lösung

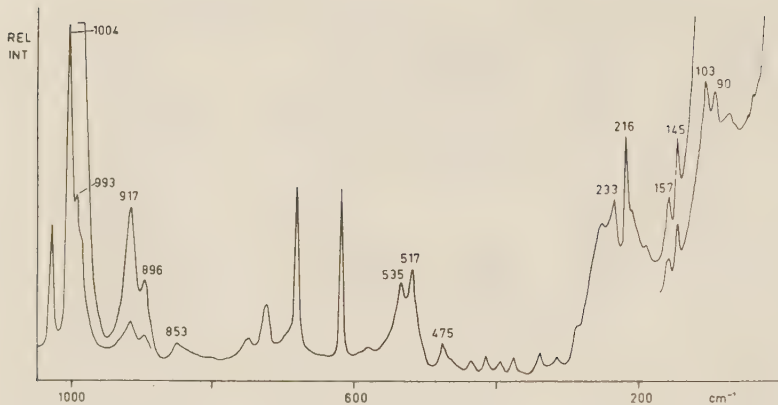


Abb. 30 Raman-Spektrum des bei der Azidifikation 5.0 aus einer gekochten Lösung gefällten TPP-Wolframatophosphats

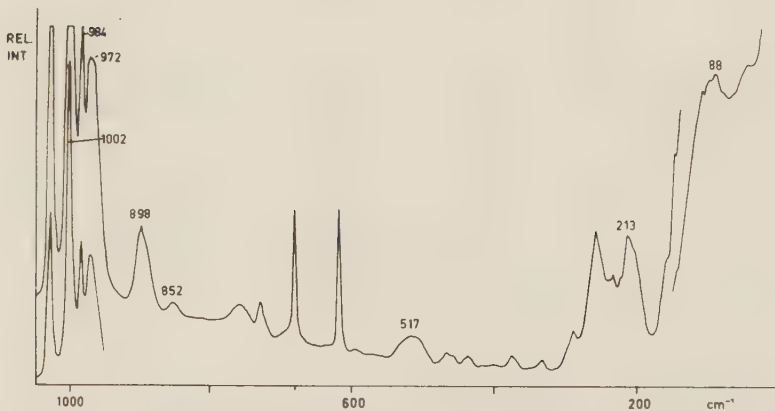


Abb. 31 Raman-Spektrum des aus einer Lösung der Azidifikation 2.0 gefällten TPP-Wolframatophosphats

Die bei den Azidifikationen 0.4 bis 2.0 isolierten TPP-Wolframatophosphat-Fällungen zeigen dagegen ein Raman-Spektrum, das von dem des $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ -Ions deutlich verschieden ist. Wie bereits aus den IR-Absorptionsmessungen folgt, sind die Banden des bei der Azidifikation 2.0 gewonnenen Salzes am besten ausgeprägt. Das Raman-Spektrum dieser TPP-Fällung zeigt die Abbildung 31.

Die intensivste Raman-Bande bei 1002 cm^{-1} ist nicht nur auf die totalsymmetrische Phenylring-Pulsationsschwingung zurückzuführen, sondern wird wahrscheinlich auch durch die Valenzschwingung des PO_4 -Tetraeders verursacht. Im Bereich der Schwingungen terminaler Sauerstoffatome tritt in dem TPP-Salz eine neue Raman-Bande bei 972 cm^{-1} , neben der in allen Fällungen zu beobachtenden Bande bzw. Schulter bei 984 cm^{-1} auf. Die frequenzhöchste Schwingung des W-O-Gerüsts, die im TPP-Dodekawolframatophosphat bei etwa 995 cm^{-1} beobachtet wird, fällt dagegen weg. Es ist daher anzunehmen, daß in diesem Heteropolyanion endständige W-O-Bindungen mit unterschiedlicher Bindungslänge auftreten, deren π -Bindungsanteil geringer ist als in den entsprechenden Bindungen des $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ -Ions. Die bereits den Schwingungen eckenverbrückender Sauerstoffatome zuzuordnende depolarisierte Raman-Linie bei 917 cm^{-1} im $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ -Ion wird in der TPP-Fällung bei geringer Azidifikation nicht mehr beobachtet. Alle für das TPP-Wolframatophosphat gemessenen IR- und Raman-Frequenzen sind der Tabelle 31 zu entnehmen.

IR-Banden	Raman-Banden
1050 s	
1041 s	
	1002 vs ¹
	984 m
	972 m
956 sh	
949 vs	
890 s	898 m
870 s	852 vw
816 vs, br	
793 vs, br	
595 sh	
582 sh	
	517 w, br
405 m	
377 s	375 vw
344 w	
331 m	333 vw
298 w	
266 m	
	234 w
	213 m
199 w	
	157 sh
	144 sh
	88 s
	38 sh

Tab. 31 IR- und Raman-Banden des bei der Az. 2.0
isolierbaren TPP-Wolframatophosphats
¹koinzidiert mit einer Kation-Bande

Aus den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an den mit TPP-Ionen fällbaren Wolframatophosphaten läßt sich folgern, daß nicht nur das Dodekawolframatophosphat schwerlösliche Salze mit diesem Kation bildet. Im Bereich kleiner Azidifikationen einer PO_4^{3-} - und WO_4^{2-} -haltigen Lösung wird durch TPP-Ionen mindestens eine weitere Heteropolyanionenspezies gefällt. Für die exakte Identifizierung des bisher nur durch die IR- und Raman-Spektren charakterisierten TPP-Wolframatophosphats ist zusätzlich eine chemische Analyse erforderlich.

Die Reaktionen der PO_4^{3-} und WO_4^{2-} -haltigen Lösungen zeigen, daß eine Verbindungsbildung bzw. Ausfällung von Polyanionen, die die "Keggin"-Struktur aufweisen, mit TPP-Ionen möglich ist. Für das $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ -Ion werden aufgrund der Ladungserniedrigung durch das zentrale Heteroatom bei der Salzbildung nur drei $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}\right]^+$ -Kationen, gegenüber dem "echten" Metawolframation $\left[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2\right]^{6-}$ im Isopolywolframatsystem, benötigt. Bei der Größe und Ladung des dodekameren Heteropolyanions tritt offenbar noch keine sterische Behinderung der Kationen untereinander auf, so daß keine Protonierung des Anions unter Bildung eines sauren Salzes erfolgt.

Das "echte" Metawolframation weist demgegenüber eine zu hohe Ladung auf, so daß erst durch die Protonierung eine Verbindungsbildung mit den TPP-Kationen möglich wird, die zu den (5:24)-Wolframaten führt.

8.2 Bildung und schwingungsspektroskopische Untersuchung von Tetraphenylphosphonium-Silicowolframaten

8.2.1 Reaktionen angesäuerter silicat- und wolframathaltiger Lösungen mit Tetraphenylphosphonium-Ionen

Neben dem Phosphor ist auch das Silicium befähigt, mit Wolframaten Heteropolyanionen auszubilden. Das für die Untersuchung des Isopolywolframatsystems interessante Analogon zum "echten" Metawolframats ist das Heteropolyanion $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, das ebenso wie das $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ -Ion die "Keggin"-Struktur besitzt (40). Nach R. Ripan et al. (70) bilden die $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ -Ionen mit TPP-Ionen einen in H_2O schwerlöslichen Niederschlag. Um überprüfen zu können, ob diese Dodekawolframatosilicat-Ionen unter den gleichen Bedingungen, bei denen im Isopolywolframatsystem ein Metawolframation auftritt, eine TPP-Verbindung ausbilden können, werden analoge Versuche wie dort ausgeführt.

Durch Umsetzung der freien Silicowolframsäure $\text{H}_4 [\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit TPP-Bromid wird zunächst versucht, die definierte Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_4 [\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ zu erhalten. Hierzu werden 100 ml einer etwa 0.01 m wässrigen Lösung der Silicowolframsäure mit 100 ml einer 0.04 m wässrigen TPP-Bromidlösung versetzt. Es fällt sofort ein weißer voluminöser Niederschlag aus, der abgesaugt, mit dest. Wasser und Methanol gewaschen und anschließend bei 70°C getrocknet wird. Das erhaltene Salz kann ohne Veränderung leicht aus Acetonitril umkristallisiert werden. In 1.2-Dichloräthan und Aceton ist es schwer löslich.

Zur Untersuchung der Bildung von Silicowolframaten und deren Fällbarkeit mit TPP-Ionen werden wässrige Lösungen angesetzt, die das Silicat $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ und Wolframat Na_2WO_4 in gleicher Konzentration enthalten. Diese Lösungen werden auf verschiedene Azidifikationen angesäuert und direkt oder nach dem

Kochen mit dem organischen Kation gefällt. Die zum Ansäuern erforderlichen Azidifikationen sind höher als im Isopolywolframatsystem, da die Ausgangslösung alkalisch ist. Beginnend mit einer Azidifikation von 1.7 werden Lösungen, die etwa 0.04 m an Silicat und Wolframat sind, auf die Azidifikationen 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 und 8.0, bezogen auf die WO_4^{2-} -Einsatzkonzentration, angesäuert. Lösungen mit der Azidifikation 4.0 und 5.0 werden außerdem jeweils 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. In allen Lösungen treten auf Zusatz der wäßrigen TPP-Bromidlösung sofort weiße Niederschläge auf, deren Menge mit steigender Azidifikation zunimmt. Sie setzen sich leicht ab und werden nach dem Filtrieren mit dest. Wasser und Methanol gewaschen. Da eine Umkristallisation der so erhaltenen Fällungen bereits Veränderungen hervorruft, werden sie direkt schwingungsspektroskopisch untersucht.

8.2.2 Schwingungsspektren der Tetraphenylphosphonium-Silicowolframate

Das IR-Spektrum der TPP-Fällung der Silicowolframsäure ist in Abbildung 32 dargestellt. Es wird zur Identifizierung der Substanz den von anderen Autoren (73,98,99) registrierten Spektren der freien Säure in der Tabelle 32 gegenübergestellt.

$H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot aq$				$[(C_6H_5)_4P]_4[SiW_{12}O_{40}]$	
(73)	(98) ²	(99)	eigene Messung	(a)	(b)
	1020 m		1015 m	1009 w	1009 w
981 (8)	982 s	985	985 sh		
			979 m	966 s	967 s
923 (7)	930 s	925	924 vs	916 vs	914 vs
890 (4)	885 s	892	890 sh	882 m	882 m
780 (10)	792 vs	797	793 vs,br	797 vs,br	798 vs,br
554 sh	535 m	540	548 sh	553 vw	553 vw
536 (3)	515 s	520	520 s, br	525 s ¹	525 s ¹
475 (1)	480 sh	475			
	415 w				429 w
					(401 m)
378 (7)	380 s	378	379 s	386 s	385 s
342 (3)	335 s	325	331 s	337 m	339 m
					302 w
290 (0)	283 m	285	297 m	286 w	287 w
252 (2)	245 m		240 w	243 w	243 w
	193 w				
	173 w				
	92 m				

Tab. 32 IR-Banden (cm^{-1}) des Dodekawolframosilicat-Ions
¹koinzidiert mit einer Kation-Absorption
²abweichende Werte sind angegeben in (102)
(a) dargestellt aus der freien Säure
(b) Fällung einer silicat- und wolframathaltigen
Lösung der Azidifikation 3.0, umkristallisiert
aus Acetonitril

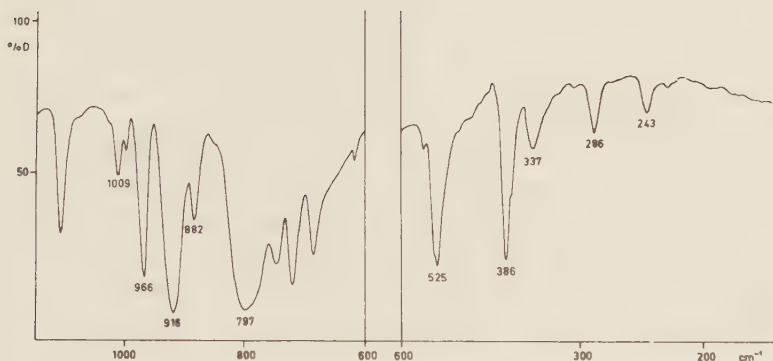


Abb. 32 IR-Spektrum der Fällung der Silicowolframsäure mit TPP-Ionen

Aus dem Spektrenvergleich ergibt sich, daß die IR-Absorptionen der TPP-Salzfällung im Valenzschwingungsbereich gegenüber der freien Säure etwas zu niedrigeren Frequenzen verschoben sind. Im langwelligen Bereich besteht eine recht gute Übereinstimmung der Frequenzlagen, so wird z.B. die für ein W-O-Gerüst mit "Keggin"-Struktur charakteristische Bande der freien Säure bei 240 cm^{-1} für die gefällte Substanz bei 243 cm^{-1} beobachtet. Die Intensitätsverhältnisse sind für die freie Säure und die TPP-Fällung identisch.

Nach R. Thouvenot et al. (98) sind für ein "Keggin"-Anion (T_d) 22 IR-aktive Normalschwingungen, die alle zur Klasse F_2 gehören, zu erwarten. Daneben sind 44 Raman-aktive Schwingungen möglich, von denen 9 der Klasse A_1 , 13 der Klasse E und 22, die den IR-aktiven Schwingungen entsprechen, der Klasse F_2 zuzuordnen sind.

Auffallend ist im Valenzschwingungsbereich des IR-Spektrums der TPP-Fällung die große Ähnlichkeit der Frequenzlagen und der Bandenintensitäten mit denen, die in der Isopolywolframat-

Reihe für das TPP-iso-(1:6)-Wolframat gefunden werden. Hierauf wurde bereits in Kapitel 6.4 hingewiesen. Die Absorptionsbanden bei 1009, 966, 916 und 882 cm^{-1} sind für die beiden Substanzen nahezu identisch, während die Bande im Bereich der Schwingungen endständiger Sauerstoffatome jetzt eindeutig bei 797 cm^{-1} liegt, gegenüber 812 cm^{-1} in dem Isopolywolframation. Im langwelligen Bereich von 140 bis 600 cm^{-1} ist das IR-Spektrum der Silicowolframat-Fällung dagegen bandenärmer als das des Isopolywolframations. Die Banden bei 386 und 286 cm^{-1} des Heteropolyanions sind im TPP-iso-(1:6)-Wolframat aufgespalten und weisen dort Peaks bei 402 und 379, bzw. 292 und 278 cm^{-1} auf. Demnach sollten in diesen beiden Polyanionen unterschiedliche W-O-Deformationschwingungen auftreten.

Die Fällung, die aus einer auf die Azidifikation 1.7 angesäuerten Lösung erhalten wird, liefert ein IR-Spektrum mit z.T. stark verbreiterten Banden. Im Bereich von 1050 bis 1250 cm^{-1} tritt ein breites Absorptionsgebiet auf, das die sonst intensive und scharfe Bande des TPP-Kations bei 1105 cm^{-1} nur noch schwach erkennen läßt. Daneben werden 2 breite Banden bei 962 und 802 cm^{-1} beobachtet, während die scharfen Kation-Banden bei 721 und 692 cm^{-1} nicht beeinflußt werden.

Durch Erhöhung der Azidifikation der Ausgangslösung auf 2.0 wird eine Fällung erhalten, deren IR-Spektrum (Abbildung 33) eine abnehmende Breite der starken kuzwelligen Absorption anzeigt.

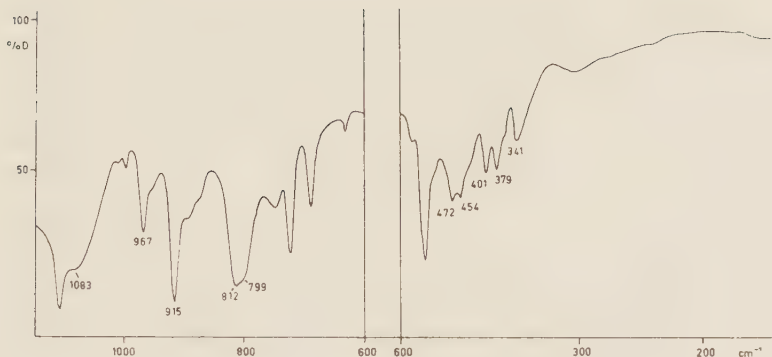


Abb. 33 IR-Spektrum der TPP-Fällung aus einer silicat- und wolframathaltigen Lösung der Azidifikation 2.0

Die Verstärkung der Banden bei 1010, 967 und 915 cm^{-1} gibt zusammen mit den langwelligen Banden bei 401, 379 und 341 cm^{-1} die Bildung des TPP-iso-(1:6)-Wolframat im Gemisch mit mindestens einer weiteren Verbindung an, die sich im langwelligen Bereich durch zusätzliche Banden bei 472 und 454 cm^{-1} erkennen läßt. Die Identifizierung der Substanzen allein durch die Spektren ist hier durch das Fehlen von Vergleichsspektren erschwert.

Fällungen aus Lösungen mit einer Azidifikation von 3.0 und höher zeigen wieder sehr ausgeprägte IR-Spektren. Die Fällung bei der Azidifikation 3.0 ergibt im kurzwelligen Bereich kein breites Absorptionsgebiet mehr und ebenso bei 472 und 454 cm^{-1} keine Banden. Dominierender Bestandteil der Fällung ist das TPP-iso-(1:6)-Wolframat, d.h. es erfolgt unter diesen Bedingungen keine Überwiegende Bildung eines Heteropolyanions. Wird diese Fällung aus Acetonitril umkristallisiert, so verändert sich das IR-Spektrum (Abbildung 34) derart, daß nun die Intensität der frequenzhöchsten Bande bei 1009 cm^{-1} zunimmt, während das Intensitätsverhältnis der anderen Banden

im Bereich der Valenzschwingungen endständiger und verbrückender Sauerstoffatome etwa erhalten bleibt.

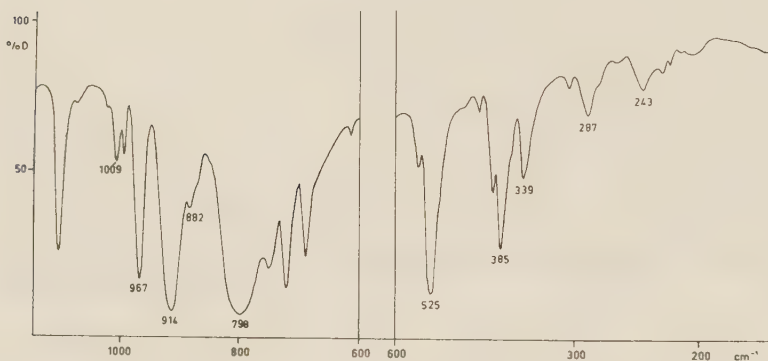


Abb. 34 IR-Spektrum der TPP-Fällung aus einer silicat- und wolframathaltigen Lösung der Azidifikation 3.0, umkristallisiert aus Acetonitril

Im langwelligen Bereich sind die Banden bei 243 und 385 cm^{-1} nach der Umkristallisation wesentlich intensiver, während die Intensität der zuvor starken Bande bei 401 cm^{-1} stark zurückgeht. Daraus folgt, daß das zunächst stark anteilige iso-(1:6)-Wolframat nur schwer aus Acetonitril umkristallisierbar ist und das TPP-Dodekawolframosilicat bevorzugt aus der Lösung in Acetonitril kristallisiert.

Den IR-Spektren folgend, wird aus frisch angesäuerten Lösungen höherer Azidifikation (4.0, 5.0 und 8.0) nur noch das TPP-Dekawolframat, also ein Isopolyanion, ausgefällt. Die Bildung eines Silicowolframats erfolgt unter diesen Bedingungen nicht. Ebenso wird aus einer bei der Azidifikation 4.0 gekochten Lösung mit TPP-Ionen kein Dodekawolframosilicat ausgefällt, sondern nur das iso-(1:6)- und das Dekawolframat.

Die Aufnahme der Raman-Spektren der einzelnen Fällungen führt zu den gleichen Ergebnissen, die aus den IR-Absorptionsmessungen folgen. Da die Umkristallisation der Fällungen Veränderungen der Substanzen bzw. der Zusammensetzung der Gemische ergibt, müssen die pulverförmigen Proben vermessen werden, wodurch nicht so scharfe Raman-Peaks zu erwarten sind.

Bei der Gegenüberstellung der in der Literatur (98,99,102) angegebenen Raman-Spektren der Silicowolframsäure mit den eigenen Meßwerten (vgl. Tabelle 33), ergibt sich eine gute Übereinstimmung in Frequenzlage und Intensität. Das mit TPP-Ionen aus der Silicowolframsäure ausgefällte Salz kann auch nach seinem Raman-Spektrum (s. Abbildung 35) als ein TPP-Dodekawolframosilicat betrachtet werden.

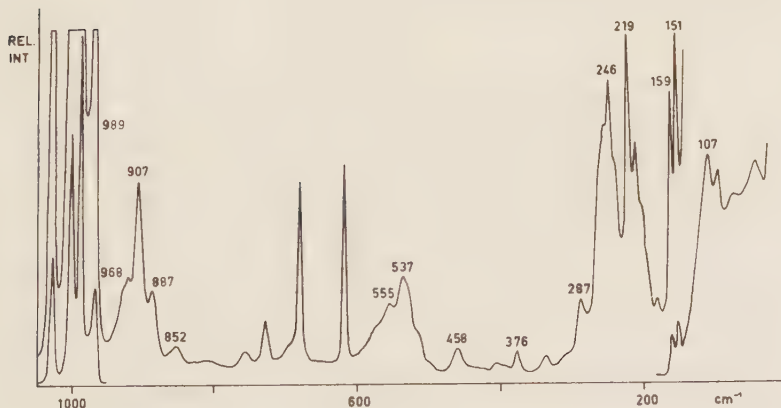


Abb. 35 Raman-Spektrum der Fällung der Silicowolframsäure mit TPP-Ionen

$H_4SiW_{12}O_{40} \cdot aq$			$[(C_6H_5)_4P]_4SiW_{12}O_{40}$	
(98, 102)	(99)	eigene Messung	(a)	(b)
1016				
998 (100)	1001	998 vs	989 vs	990 vs
981 (20)	985	972 w	968 m	971 m
935	922		922 w	
915 (4)			907 m	907 w
893	890	894 w	887 m	892 w
				878 w
820	800		852 vw	857 vw
675		670 vw		
576	570			
553 (4)		558 w	555 vw	555 w
536 (4)	538	536 w	537 w	535 w
496	475			
455 (1)	456	452 vw	458 vw	458 vw
420				430 vw
406			406 vw	407 vw
371	382	375 vw	376 vw	375 vw
331	327	338 vw	335 vw	345 vw
307				
289	275	294 vw	287 vw ¹	287 w
236	230	242 m	246 m	245 m
220 (25)		218 s	219 s	218 m
206		205 m	208 w ¹	211 m
177	185		178 vw	
157 (15)		157 m	159 m	158 sh
151 (15)			151 s	150 sh
103 (20)		104 m	107 m	105 s
88 (15)		92 m	92 m	92 s
		73 w	72 sh	77 sh

Tab. 33 Raman-Banden (cm^{-1}) des Dodekawolframatosilications

¹koinzidiert mit Kation-Peak

(a) dargestellt aus der freien Säure

(b) Fällung einer silicat- und wolframathaltigen

Lösung der Az. 3.0, umkristallisiert aus Acetonitril

Das TPP-Dodekawolframatosilicat ist in dem bei der Azidifikation 3.0 gewonnenen Gemisch durch seine charakteristischen Raman-Peaks bei 907 und 535 cm^{-1} zu erkennen, während die Banden bei 990 und 971 cm^{-1} mit denen des iso-(1:6)-Wolframats koinzidieren. Wie bereits die IR-Messungen ergeben, zeigt auch das Raman-Spektrum (Abbildung 36) des aus Acetonitril umkristallisierten Gemisches bevorzugt das Dodekawolframatosilicat an. Gegenüber dem Isopolywolframation weist das $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ -Ion Peaks bei 907 und 537 cm^{-1} auf. Besonders intensive Banden treten im langwelligen Bereich bei 246 und 219 cm^{-1} auf.

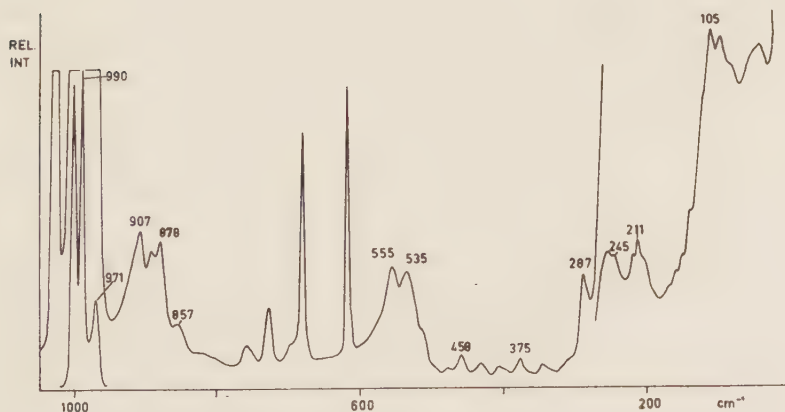


Abb. 36 Raman-Spektrum der TPP-Fällung aus einer silicat- und wolframathaltigen Lösung der Azidifikation 3.0, umkristallisiert aus Acetonitril

Die Raman-Spektren der bei höheren Azidifikationen gewonnenen Fällungen ergeben in Ergänzung zu den IR-Spektren die für das Dodekawolframat charakteristischen Peaks.

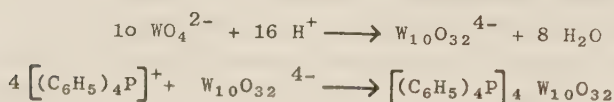
Grundsätzlich ist demnach, analog zur Phosphor-Heteropolywolframat-Reihe, die Ausbildung eines Silico-Heteropoly-Anions mit "Keggin"-Struktur und seine Ausfällung mit TPP-Ionen unter den Bedingungen, die im Isopolywolframat-System zur Bildung des protonierten "echten" Metawolframats führen, möglich. Die Bildung der Isopolywolframate stellt aber auch in Gegenwart der Silicat-Anionen eine dominierende Konkurrenzreaktion dar, wobei die TPP-Isopolywolframate ein für die Ausfällung günstigeres Löslichkeitsprodukt aufweisen. Eine genaue Identifizierung der an den Fällungen außerdem beteiligten Komponenten erfordert weitere Untersuchungen und insbesondere chemische Analysen.

9. Tetraphenylphosphoniumbromid als analytisches Reagenz
zur quantitativen Bestimmung von Wolfram-(VI)

TPP-Bromid eignet sich wie das entsprechende aber teurere Chlorid als analytisches Reagenz, da es mit einigen Ionen in wäßriger Lösung schwerlösliche, kristalline Niederschläge bildet. So können Permanganat, Perrhenat, Pertechnat, Perchlorat, Perjodat, Fluoroborat und bestimmte komplexe Metallchloride von Quecksilber, Zinn (IV), Cadmium, Thallium (III) und Tellur (IV) quantitativ bestimmt werden (66). Entweder werden die Fällungen direkt gravimetrisch oder durch Rücktitration eines Reagenzüberschusses mit Jodlösung unter Bildung des schwerlöslichen TPP-Trijodids ausgewertet. Die spektralphotometrische Bestimmung von Vanadin (V) mit TPP-Chlorid ist in Äthylenchlorid möglich (69). Für die quantitative Wolfram-Bestimmung wird bisher hauptsächlich das von S. Halberstadt (103) angegebene Fällungsverfahren mit 1,8-Oxychinolin eingesetzt.

R. Ripan et al. (70) haben versucht, das TPP-Chlorid für die gravimetrische Bestimmung des Wolframs zu verwenden. Die Autoren nehmen an, daß bei Zusatz von TPP-Ionen zu angesäuerten Wolframatlösungen nur das Metawolframat als $[(C_6H_5)_4P]_6[H_2W_{12}O_{40}]$ ausgefällt wird, dessen Menge sich mit steigender Azidität der Lösung erhöht, bis bei einem pH-Wert von etwa 2 alles Wolframat in Form von Dodekawolframat ("echtes" Metawolframat) vorliegt. Dieses Ergebnis wird durch die vorliegende Arbeit nicht bestätigt. Das von R. Ripan et al. (70) angegebene Verfahren führt zwangsläufig zu falschen Analysenresultaten, da die Berechnung auf einer irrigen Annahme der Zusammensetzung des Niederschlages basiert. Nach eigenen Untersuchungen haben die bei niedrigeren Azidifikationen auftretenden Fällungen in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung unterschiedliche Zusammen-

setzungen. Dagegen kann bei hohen Azidifikationen die über Zwischenstufen erfolgende Bildung des Dekawolframations, $W_{10}O_{32}^{4-}$, zur quantitativen Bestimmung des sechswertigen Wolframs ausgenutzt werden. Durch stärkeres Ansäuern und Kochen einer Wolframatlösung wird das Wolframatlösung unter Aggregation quantitativ in Dekawolframatlösung umgewandelt und kann als solches vollständig mit TPP-Ionen ausgefällt werden. Die Reaktionen lassen sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:



Das in Wasser sehr schwer lösliche TPP-Dekawolframatlösung wird durch die chemische Analyse, sowie durch die Schwingungs- und Elektronenanregungsspektren eindeutig identifiziert. Aus dem Molekulargewicht von 3708,06 des gefällten Salzes ergibt sich ein Wolframgehalt von 49,58% oder ein WO_3 -Gehalt von 62,53%. Der Niederschlag kann direkt in der Fällungsform ausgewogen werden und muß nicht erst zum WO_3 verglüht werden. Außerdem enthält das TPP-Dekawolframatlösung kein chemisch gebundenes Wasser, so daß nur anhaftende Feuchtigkeit durch Trocknen entfernt werden muß. Durch Multiplikation des Niederschlagsgewichtes mit dem Faktor 0,4958 oder 0,6253 ergibt sich die dem Niederschlag entsprechende Menge an Wolfram oder Wolframtrioxid. Die als Reagenz verwendete etwa 1,6%ige wäßrige TPP-Bromidlösung ist leicht herstellbar und längere Zeit beständig. Eine Wolfram-Bestimmung mit TPP-Bromid, für die sich ein breiter Anwendbarkeitsbereich ergibt, ist ohne Störung in solchen Lösungen möglich, die keine weiteren durch TPP-Ionen fällbaren Ionen enthalten.

Experimentelle Durchführung der Bestimmung:

Die verdünnte alkalische oder neutrale Wolframatlösung wird mit verdünnter Salzsäure auf einen pH-Wert von ungefähr 2 angesäuert. Die über den Neutralpunkt hinaus zugesetzte Salzsäuremenge soll etwa der dreifachen Konzentration des Wolframatgehaltes in der Lösung entsprechen. Die Lösung wird direkt nach dem Ansäuern 30 Minuten am Rückflußkühler gekocht und anschließend bei etwa 70°C mit einem Überschuß von 1,6%iger wäßriger TPP-Bromidlösung versetzt. Der leicht filtrierbare Niederschlag von TPP-Dekawolframat wird nach dem Erkalten der Lösung über einen gewogenen D 4-Glasfiltertiegel abgesaugt und mit dest. Wasser gewaschen. Nach einstündigem Trocknen bei 100°C wird der Niederschlag ausgewogen und durch Multiplikation mit 0,4958 die gesuchte Wolframatmenge ermittelt.

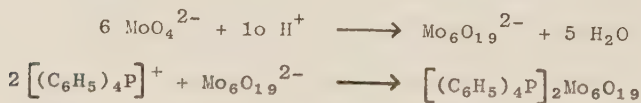
Kontrollbestimmungen wurden an einer 0.04 m Natriumwolframatlösung entsprechend der Arbeitsvorschrift durchgeführt. Jeweils 100 ml dieser Lösung werden durch Zugabe von 300 ml 0.04 m Salzsäure auf die Azidifikation 3.0 angesäuert, so daß die Lösung einen pH-Wert von 2 hat. Für die Fällung werden 100 ml einer 0.04 m wäßrigen TPP-Bromidlösung zugesetzt. In der Tabelle 34 sind die Ergebnisse einiger Bestimmungen zum Aufzeigen der Fehlergrenze angegeben.

Eingesetzt	TPP-Dekawolframat		Gef.	Differenz	
	mg, ber.	mg, gef.		mg W	%
735,2	1482,8	1483,8	735,7	+ 0,5	+ 0,07
"	"	1486,3	736,9	+ 1,7	+ 0,23
"	"	1480,9	734,2	- 1,0	- 0,14

Tab. 34 Fällung von Wolframatlösungen mit TPP-Bromid

10. Tetraphenylphosphoniumbromid als analytisches Reagenz
zur quantitativen Bestimmung von Molybdän-(VI)

Eine Übersicht über die gebräuchlichen Methoden zur gravimetrischen Bestimmung von Molybdän wird von L. Erdey (104) gegeben. Als organisches Reagenz wird nach G. Balanescu (105) in Analogie zur Wolframbestimmung insbesondere das 8-Hydroxychinolin zur quantitativen Abscheidung von Molybdän verwendet. Die Fällung des Molybdäns erfolgt danach in gepufferter essigsaurer Lösung und weist mit 0,2307 einen günstigen analytischen Faktor auf. Das Molybdän kann bei einem stöchiometrischen Faktor von 0,3694 auch mit TPP-Bromid als Fällungsreagenz in salzsaurer Lösung gravimetrisch bestimmt werden. In genügend stark angesäuerten Molybdänlösungen (Azidifikation 3.0) aggregiert das Monomolybdat über Zwischenstufen quantitativ zum Hexamolybdat, das mit TPP-Ionen einen in Wasser schwerlöslichen Niederschlag von TPP-Hexamolybdat, $[(C_6H_5)_4P]_2 Mo_6O_{19}^{2-}$, (71) bildet. Beim Fällen der zum Sieden erhitzten Molybdatlösung bildet sich zunächst sofort ein feiner weißer Niederschlag, bei dem es sich wahrscheinlich um ein TPP-Isopolymolybdat mit dem Base-Säure-Verhältnis 1:4 handelt. Innerhalb kurzer Zeit wandelt sich die Fällung in das gelbe TPP-Hexamolybdat um, das sich in der heißen Lösung rasch absetzt. Die Reaktionen lassen sich in folgenden Summengleichungen zusammenfassen:



Das TPP-Hexamolybdat wird neben der chemischen Analyse (71) durch die Schwingungsspektren (IR und Raman) und das Elektronenanregungsspektrum im UV charakterisiert. Das in Abbildung 37 dargestellte IR-Absorptionsspektrum des gefällten Hexamolybdats

ist bezüglich der Anionenbanden (954, 799, 604, 433, 352 und 217 cm^{-1}) identisch mit dem des Tetrabutylammonium-(1:6)-Molybdat (3,81).

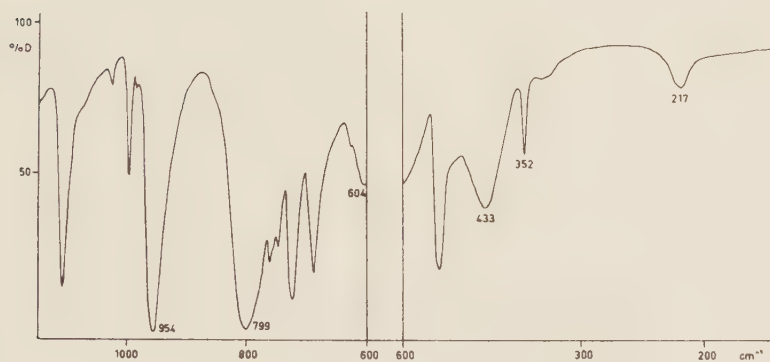


Abb. 37 a) IR-Spektrum des TPP-Hexamolybdat

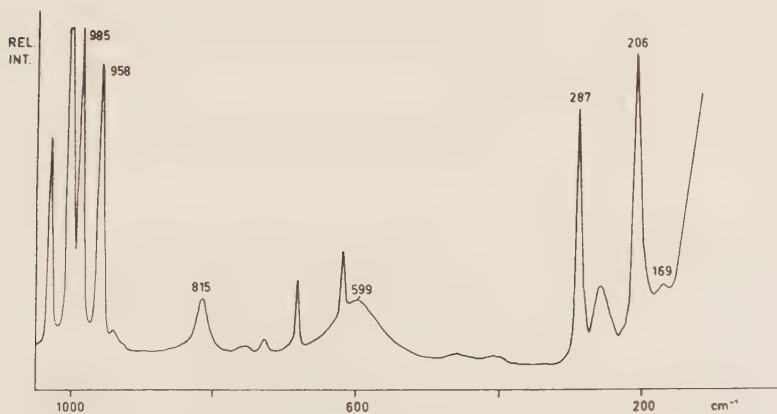


Abb. 37 b) Raman-Spektrum des kristallinen TPP-Hexamolybdat

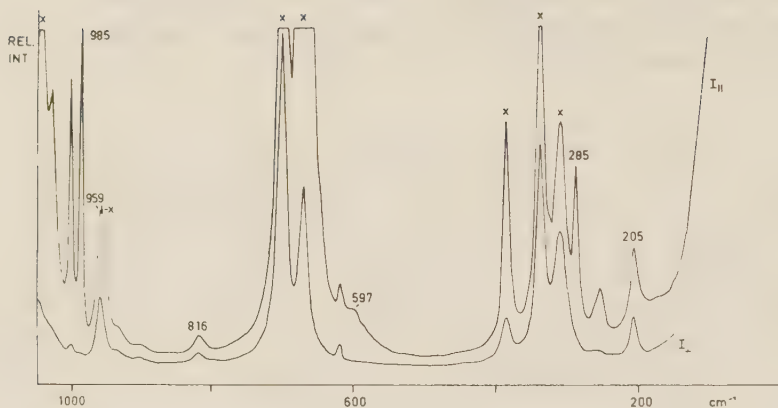


Abb. 37 c) Raman-Spektrum des TPP-Hexamolybdates, gelöst in DMSO ($\lambda = 488,0 \text{ nm}$)

Das Raman-Spektrum des kristallinen TPP-Hexamolybdates wird mit Hilfe einer rotierenden Probenhalterung (2200 U/min) aufgenommen, um mit möglichst hoher Laser-Ausgangsleistung arbeiten zu können, ohne die Substanz zu zersetzen. Da das Hexamolybdat gelb gefärbt ist, wird das Raman-Spektrum bei verschiedenen Wellenlängen der Erregerstrahlung (647.1, 514.5, 488.0, 476.5 und 457.9 nm), die auf die Probe fokussiert wird, aufgenommen. Die Energie der Erregerstrahlung kann dadurch bis zu 330 mW an der Probe gesteigert werden.

Die Gegenüberstellung des mit einer Erregerstrahlung von 514,5 nm registrierten Raman-Spektrums des TPP-Hexamolybdates (Abbildung 37 b) mit dem des Tetrabutylammonium-Hexamolybdates (3,81) ergibt eine gute Übereinstimmung der Anionenbandenlagen. Trotz der hohen Energie der Erregerstrahlung werden bei keiner der eingesetzten Wellenlängen die für das Tetrabutylammoniumsalz theoretisch berechneten, aber nicht beobachteten Ramanlinien (81) bei 645, 474 und 315 cm^{-1}

im TPP-Hexamolybdat gefunden. Die Ramanlinie bei 125 cm^{-1} tritt im TPP-Salz nicht in Erscheinung. In Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahltten Erregerlichtes treten innerhalb der einzelnen Raman-Spektren des kristallinen TPP-Hexamolybdats Intensitätsunterschiede auf, die wahrscheinlich auf die Eigenabsorption der gelben Substanz zurückzuführen sind. Die Veränderung der Erregerfrequenz wirkt sich besonders auf die Ramanlinien bei 815 und 206 cm^{-1} aus. Die Bande bei 815 cm^{-1} (ν_6 , E_g) wird mit abnehmender Wellenlänge der Erregerstrahlung intensiver, während die Bande bei 206 cm^{-1} (ν_7 , E_g) an Intensität verliert.

Das Lösungs-Raman-Spektrum des TPP-Hexamolybdats in DMSO ($130\text{ mg}/1,1\text{ ml}$) wird bei paralleler und senkrechter Stellung des Analysators registriert (Abbildung 37 c). Die charakteristischen Schwingungsfrequenzen des Anions entsprechen denen, die an einer Lösung des Tetrabutylammonium-Hexamolybdats in Aceton beobachtet wurden (81). Die Polarisationsgradmessung ergibt übereinstimmend, daß die Ramanlinien bei 985 , 597 und 285 cm^{-1} polarisiert sind und folglich den totalsymmetrischen Schwingungen ν_1 , ν_2 und ν_3 der Symmetrieklasse A_{1g} zuzuordnen sind. Die für das Tetrabutylammonium- und das TPP-Hexamolybdat am Feststoff und in Lösung beobachteten Ramanlinien sind in Tabelle 35 zusammengefaßt.

Tetrabutylammonium- Hexamolybdat (81)		Tetraphenylphosphonium- Hexamolybdat	
kristallin	in Aceton	kristallin	in DMSO
980 (10)	980 p	985 vs	985 p
951 (5)	954	958 vs	959 ¹
809 (1)		815 w	816
580 (2)	~600 p	599 w, br	597 p
278 (7)	283 p	287 s	285 p
197 (10)	205	206 vs	205 ¹
168 (3)		169 w	
125 (3)			

Tab. 35 Feststoff- und Lösungs-Raman-Spektren (cm^{-1})
des Tetrabutylammonium- und TPP-Hexamolybdats
¹koinzidiert mit DMSO-Bande

Das in Abbildung 38 wiedergegebene Elektronenanregungsspektrum des in Acetonitril gelösten TPP-Hexamolybdats (14,2 mg/50 ml) wird im Bereich von 450 bis 245 nm aufgenommen. Das Hexamolybdat ist gegenüber dem strukturgleichen Hexawolframat gelb gefärbt und weist an der kurzwelligen Grenze des sichtbaren Bereiches ein charakteristisches Absorptionsmaximum bei 325 nm auf. Eine zweite Absorptionsbande des Hexamolybdations, die für das in 1.2-Dichloräthan gelöste Tetrabutylammoniumsalz bei 258 nm beobachtet wird, ist im TPP-Salz teilweise durch die starken Absorptionsbanden des Kations überlagert. Sie macht sich daher nur durch eine Schulter auf der kurzwelligen Flanke der bei 262 nm auftretenden Kation-Absorptionsbande bemerkbar. Die Absorptionsbanden des Hexamolybdations sind wahrscheinlich wie beim Hexawolframation auf Elektronenübergänge zwischen den p-Orbitalen des Sauerstoffs und unbesetzten 4d-Orbitalen des Molybdäns zurückzuführen und sind entsprechend ihrer Intensität demnach als Charge-Transfer-Banden zu deuten.

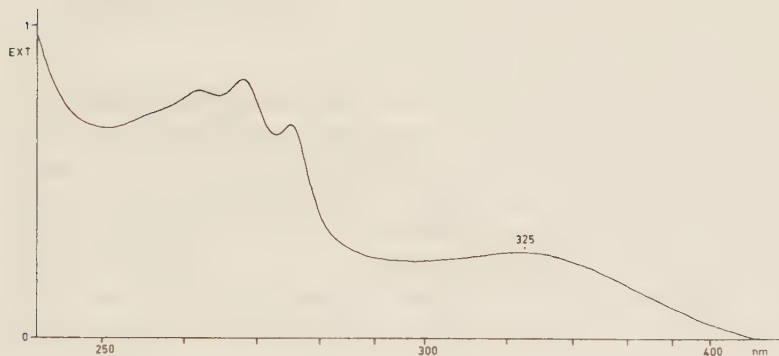


Abb. 38 UV-Spektrum des TPP-Hexamolybdat in Acetonitril

Die chemische Analyse des TPP-Hexamolybdat ergibt ein Base-Säure-Verhältnis von 1:6 und einen Molybdängehalt von 36,94%, bzw. einen Molybdäntrioxidgehalt von 55,42%. Das Molekulargewicht der Verbindung beträgt 1558,17. Sie enthält kein chemisch gebundenes Wasser, so daß sie nach dem Trocknen eine eindeutige Zusammensetzung hat.

Experimentelle Durchführung der Bestimmung:

Die alkalische oder neutrale Molybdatlösung wird mit verdünnter Salzsäure auf einen pH-Wert von 2,0 angesäuert und zum Sieden erhitzt. Die heiße Lösung wird mit einem geringen Überschuß an 1,6%iger wäßriger TPP-Bromidlösung versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag wandelt sich in kurzer Zeit in das gelbe TPP-Hexamolybdat um und setzt sich gut ab. Nach dem Erkalten der Lösung wird die Fällung über einen gewogenen D 4-Glasfiliertiegel abgesaugt, mit dest. Wasser gewaschen und bei 115-120°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das gesuchte Gewicht des Molybdäns wird durch Multi-

plikation des Niederschlagsgewichtes mit dem stöchiometrischen Faktor 0,3694 ermittelt. Die Umrechnung auf den MoO₃-Gehalt erfolgt mit dem Faktor 0,5542.

Zur Überprüfung der Methode wurde nach dieser Arbeitsvorschrift der Molybdängehalt mehrerer Proben von je 100 ml 0.04 m Natriummolybdatlösung bestimmt. Die Lösungen werden durch Zugabe von 300 ml Salzsäure gleicher Konzentration auf die Azidifikation 3.0 angesäuert und in der Siedehitze gefällt.

Die Ergebnisse der Kontrollbestimmungen sind in Tabelle 36 aufgeführt.

Eingesetzt mg Mo	TPP-Hexamolybdat		Gef. mg Mo	Differenz	
	mg, ber.	mg, gef.		mg Mo	%
383,7	1038,7	1039,9	384,1	+ 0,4	+ 0,10
"	"	1036,2	382,8	- 0,9	- 0,23
"	"	1034,8	382,3	- 1,4	- 0,36
"	"	1036,5	382,9	- 0,8	- 0,21

Tab. 36 Fällung von Molybdatlösungen mit TPP-Bromid

11. Zusammenfassung

In alkalischen und neutralen Wolframatlösungen treten nur die mononuklearen WO_4^{2-} -Ionen auf. Beim Ansäuern der Lösungen erfolgt unter Aggregation die Bildung von Isopolywolframationen, die in mehreren sich überlagernden Gleichgewichten nebeneinander auftreten. Durch die Reaktion mit Tetraphenylphosphoniumionen, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^+$ (TPP), lassen sich Isopolywolframationen nachweisen, die in wäßriger Lösung mit dem Kation als schwerlösliche Salze abgeschieden werden.

Die Bildung und Fällbarkeit von Isopolywolframationen wird in Abhängigkeit von der Azidifikation der Wolframatlösung, der Wolframateinsatzkonzentration und der Alterung der angesäuerten Ausgangslösung mit der Zeit und durch Sieden untersucht. Von sämtlichen unter den verschiedenen Bedingungen erhaltenen Fällungen werden die Schwingungsspektren (IR und Raman) aufgenommen und diskutiert.

Frisch angesäuerte Wolframatlösungen werden im Azidifikationsbereich von 0.1 bis 10.0 mit $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^+$ -Ionen gefällt. Die schwerlöslichen Niederschläge, deren Menge mit zunehmender Azidifikation steigt, stellen meist Gemische aus mehreren TPP-Isopolywolframaten dar, nur in den stärker angesäuerten Wolframatlösungen mit Azidifikationen oberhalb von etwa 1.6 fällt eine reine Verbindung an. In den Fällungen lassen sich schwingungsspektroskopisch insgesamt 5 verschiedene Isopolywolframationen nachweisen, von denen bisher nur 3 bekannt waren. Die Reindarstellung der Salze erfolgt durch Isolierung mit selektiven organischen Lösungsmitteln, mehrfache Umkristallisationen oder Umfällungen. Sie ist bei kleinen Azidifikationen durch die geringen Fällungsmengen und die Anzahl der Mischungskomponenten sehr erschwert. Außerdem müssen Umwandlungen der primär gebildeten Isopolywolframationen in den organischen Lösungsmitteln verhindert werden.

Im Azidifikationsbereich von etwa 0.1 bis 0.8 ist ein Isopolywolframat mit dem analytischen Base-Säure-Verhältnis 1:6 nachweisbar, das bisher unbekannt war und als iso-(1:6)-Wolframat bezeichnet wird, da es aufgrund spektroskopischer Befunde nicht mit dem bekannten (1:6)-Wolframat mit dem Anion $[W_6O_{19}]^{2-}$ identisch ist. Das Anion der iso-Verbindung ist wahrscheinlich nicht hexamer, sondern höher aggregiert. Nach den analytischen Ergebnissen wird es als $[(C_6H_5)_4P]_{2n}[H_2W_6O_{20}]_n$ formuliert.

Bei Steigerung der Azidifikation der Wolframatlösung auf etwa 0.4 bis 1.4 lassen sich 3 weitere Isopolywolframationen mit TPP-Ionen abtrennen, von denen das (5:24)-Wolframat, ein protoniertes "echtes" Metawolframat, dem die Formel $[(C_6H_5)_4P]_5[HW_{12}O_{38}(OH)_2]$ zukommt, dominiert. Mit geringer Konzentration ist an den Fällungen dieses Bereiches ein bisher unbekanntes Isopolywolframat anteilig, dessen Schwingungsspektren denen des "echten" Metawolframats und des (5:24)-Wolframats sehr ähnlich sind. Es wird daher in Zusammenhang mit der quantitativen Analyse, die für das Salz ein Base-Säure-Verhältnis von 2:11 ergibt, als ein protoniertes "ungesättigtes" oder "Defekt-Keggin"-Anion mit der Formel $[H_8W_{11}O_{39}]^{4-}$, also als Undekawolframat beschrieben. Das TPP-Salz hat demnach die Zusammensetzung $[(C_6H_5)_4P]_4[H_8W_{11}O_{39}]$.

Durch Fällung von Lösungen des Azidifikationsbereiches 1.0 bis 1.6 mit TPP-Ionen wird erstmals ein Salz mit dem Hexawolframat, $[W_6O_{19}]^{2-}$, aus wässriger Lösung isoliert. Es fällt in geringer Menge neben dem (5:24)-Wolframat an. Aus den schwingungsspektroskopischen und analytischen Untersuchungen ergibt sich für das TPP-Hexawolframat die Formel $[(C_6H_5)_4P]_2[W_6O_{19}]$.

Übersteigt die Azidifikation der Wolframatlösung einen Wert von etwa 1.4, so wird durch TPP-Ionen überwiegend ein Salz mit dem Base-Säure-Verhältnis 1:5 abgeschieden. Das zugrundeliegende Isopolywolframat ist das dekamere $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ -Ion.

Die Analyse ergibt die Zusammensetzung $[(C_6H_5)_4P]_4[W_{10}O_{32}]$ für das TPP-Salz.

Die IR- und Raman-Spektren der reinen Salze werden den bisher bekannten Schwingungsspektren von Isopolywolframationen gegenübergestellt und diskutiert. Außerdem werden zur Charakterisierung der Substanzen die UV-Spektren der in Acetonitril gelösten Substanzen aufgenommen.

Die Änderung der Wolframateinsatzkonzentration im Bereich von $5 \cdot 10^{-3}$ bis $4 \cdot 10^{-2}$ m hat bei gegebener Azidifikation nur geringen Einfluß auf die Lage der Isopolywolframationen-gleichgewichte.

Aus gealterten Wolframatlösungen der Azidifikation 1.0 wird vorwiegend das TPP-(5:24)-Wolframat ausgefällt, wobei mit zunehmender Alterung der Anteil an (2:11)- und iso-(1:6)-Wolframat etwas ansteigt. Eine starke Veränderung weisen angesäuerte Wolframatlösungen der Azidifikation 2.0 auf. Während im Zeitraum von einigen Stunden nach dem Ansäuern aus der Lösung das TPP-Dekawolframat fällbar ist, wird nach mehrwöchiger Alterung dieses Isopolywolframat nicht mehr abgeschieden, sondern nur das TPP-(2:11)-Wolframat.

Nach dem Kochen einer auf die Azidifikation 1.0 angesäuerten Wolframatlösung ist aus dieser nach den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen kein Hexawolframat mit dem Anion $[W_6O_{19}]^{2-}$ mehr zu fällen. Hauptfällungsprodukt bleibt das TPP-(5:24)-Wolframat, neben dem in geringer Konzentration das TPP-iso-(1:6)-Wolframat gebildet wird. Aus den bei Azidifikationen von 2.0 bis 5.0 gekochten Wolframatlösungen wird, wie aus den frisch angesäuerten Lösungen, das Wolframat als TPP-Dekawolframat abgeschieden. Unter diesen Bedingungen wird das gesamte eingesetzte Wolframat als definiertes TPP-Salz aus der Lösung erhalten. Die durch die Zeit einerseits und durch Kochen andererseits gealterten Wolframatlösungen der Azidifikation 2.0 führen somit zu unterschiedlichen Veränderungen der Isopolywolframatgleichgewichte.

Zur Aufklärung der komplizierten Reaktionen in angesäuerten Wolframatlösungen bei Azidifikationen bis 1.6 werden "echte" Metawolframationen in acetonischer Lösung auf ihre Fällbarkeit mit TPP-Ionen untersucht. Es zeigt sich, daß sie nicht als solche, sondern wegen des großen Raumbedarfs dieser Kationen nur in protonierter Form als (5:24)-Wolframate niedergeschlagen werden.

Analog dazu werden in der Reihe der Heteropolywolframate die dodekameren Anionen der Wolframatophosphorsäure und der Silicowolframsäure in wäßriger Lösung als TPP-Salze mit der Zusammensetzung $[(C_6H_5)_4P]_3[PW_{12}O_{40}]$ bzw. $[(C_6H_5)_4P]_4[SiW_{12}O_{40}]$ ausgefällt, die schwingungsspektroskopisch identifiziert werden. Die beiden mit dem "echten" Metawolframation strukturgleichen Heteropolyanionen werden aufgrund ihrer niedrigen Ladung direkt und nicht in protonierter Form ausgefällt.

Das $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ -Ion entsteht auch in phosphat- und wolframat-haltiger angesäuerter Lösung der Azidifikation 2.0 durch Kochen und wird mit TPP-Ionen ausgefällt. Bei niedrigeren Azidifikationen wird ein weiteres Phosphowolframat gebildet, mit TPP-Ionen isoliert und schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Aufgrund des Schwingungsspektrums dieses Heteropolyanions wird eine Formulierung als $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ in Analogie zum Isopolywolframatssystem für berechtigt gehalten.

In silicat- und wolframathaltigen Lösungen ist bei der Azidifikation 3.0 durch Kochen ebenso das dodekamere $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ -Ion darstellbar, das mit TPP-Ionen ausgefällt und schwingungsspektroskopisch identifiziert wird. Auch in diesem System bildet sich bei kleineren Azidifikationen sehr wahrscheinlich ein weiteres Silicowolframat.

Die Versuche in der Reihe der Heteropolywolframate bestätigen die Fällbarkeit von Anionen mit "Keggin"-Struktur oder ähnlichem Aufbau durch TPP-Ionen.

Aus der Reaktion der TPP-Ionen mit angesäuerten Wolframatlösungen ergibt sich als praktische Anwendung eine neue

Bestimmungsmethode auf dem Gebiet der analytischen Chemie. Mit Hilfe von TPP-Ionen kann Wolfram-(VI) in salzsaurer Lösung unter den angegebenen Bedingungen quantitativ als TPP-Dekawolframat, $[(C_6H_5)_4P]_4[W_{10}O_{32}]$ gefällt und gravimetrisch bestimmt werden.

Im Molybdatssystem führt eine ähnliche Reaktion zu einer neuen gravimetrischen Bestimmungsmethode für Molybdän-(VI). Das Molybdat wird aus salzsaurer Lösung durch TPP-Ionen quantitativ als TPP-Hexamolybdat, $[(C_6H_5)_4P]_2[Mo_6O_{19}]$ abgeschieden.

12. Literaturverzeichnis

- 1.) H.T. Evans, jr.
Persp. Struct. Chem. 4, 1 (1971)
- 2.) D.L. Kepert
The Early Transition Metals, Academic Press, London,
New York (1972)
- 3.) J. Fuchs
Z. Naturforsch. 28 b, 389 (1973)
- 4.) V. Cordis, K.-H. Tytko, O. Glemser
Z. Naturforsch. 30 b, 834 (1975)
- 5.) G. Schwarzenbach, J. Meier
J. inorg. nuclear Chem. 8, 302 (1958)
- 6.) G. Schwarzenbach, G. Geier, J. Littler
Helv. Chim. Acta 45, 2601 (1962)
- 7.) O. Glemser, K.-H. Tytko
Z. Naturforsch. 24 b, 648 (1969)
- 8.) K.-H. Tytko, O. Glemser
Z. Naturforsch. 25 b, 429 (1970)
- 9.) E.L. Simons
Inorg. Chem. 3, 1079 (1964)
- 10.) H. Schulz, G. Jander
Z. anorg. allg. Chem. 162, 141 (1927)
- 11.) P. Souchay
Ann. Chim. 18, 61, 169 (1943)
- 12.) Y. Sasaki
Acta Chem.Scand. 15, 175 (1961)
- 13.) J. Aveston
Inorg. Chem. 3, 981 (1964)
- 14.) D.L. Kepert
Prog. Inorg. Chem. 4, 199 (1962)
- 15.) O. Glemser, W. Holznagel, W. Höltje, E. Schwarzmann
Z. Naturforsch. 20 b, 725 (1965)
- 16.) E.P. Flindt
Diplomarbeit FU, Berlin (1974)
- 17.) O. Glemser, W. Höltje
Z. Naturforsch. 20 b, 398 (1965)
- 18.) E. Birkholz, J. Fuchs, W. Schiller, H.P. Stock
Z. Naturforsch. 26 b, 365 (1971)
- 19.) K.F. Jahr, J. Fuchs
Angew. Chem. 78, 725 (1966)
- 20.) M. Boyer, P. Souchay
Rev. Chim. minérale 8, 591 (1971)

- 21.) B. Le Meur, P. Souchay, F. Chauveau
Rev. Chim. minérale 10, 711 (1973)
- 22.) H.M. Ortner
Analytic. Chem. 47, 164 (1975)
- 23.) P. Souchay
Ann. Chim. 18, 61, 169 (1943)
- 24.) O. Glemser, W. Holznagel
Angew. Chem. 72, 918 (1960)
- 25.) O. Glemser, W. Höltje
Z. Naturforsch. 20 b, 492 (1965)
- 26.) H.R. Craig, S.Y. Tyree
Inorg. Chem. 4, 997 (1965)
- 27.) D.V.S. Jain, S.K. Dogra
J. Chem. Soc. (London) 284 (1966)
- 28.) F. Chauveau, M. Boyer, B. Le Meur
C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 268, 479 (1969)
- 29.) F. Chauveau, P. Roelens
C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 279, 639 (1974)
- 30.) P. Souchay, F. Chauveau
C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 270, 1401 (1970)
- 31.) B. Le Meur, F. Chauveau
Bull. Soc. chim. France 3834 (1970)
- 32.) B. Le Meur, P. Souchay
Rev. Chim. minérale 12, 69 (1975)
- 33.) I. Lindqvist
Acta Cryst. 5, 667 (1952)
- 34.) W.N. Lipscomb
Inorg. Chem. 4, 132 (1965)
- 35.) G. Weiss
Z. anorg. allg. Chem. 368, 279 (1969)
- 36.) R. Allmann
Acta Cryst. B 27, 1393 (1971)
- 37.) R. Allmann
Z. Kristallogr. 136, 23 (1972)
- 38.) H.-J. Lunk, V.F. Cuvaev, I.D. Kolli, V.I. Spicyn
Ber. Akad. Wiss. (UdSSR) 181, 357 (1968)
- 39.) K.F. Jahr, J. Fuchs, P. Witte, E.P. Flindt
Chem. Ber. 98, 2588 (1965)
- 40.) R. Signer, H. Gross
Helv. Chim. Acta 17, 1076 (1934)
- 41.) J.F. Keggin
Nature 131, 908 (1933)
- 42.) J.F. Keggin
Proc. Roy. Soc. A 144, 75 (1934)

- 43.) J.W. Illingworth, J.F. Keggin
J. Chem. Soc. (London) 575 (1935)
- 44.) A.J. Bradley, J.W. Illingworth
Proc. Roy. Soc. A 157, 113 (1936)
- 45.) J.W. Linnett
J. Chem. Soc. (London) 3796 (1961)
- 46.) M.T. Pope, G.M. Varga
Chem. Commun. 18, 653 (1966)
- 47.) V.F. Cuvaev, H.-J. Lunk, V.I. Spicyn
Ber. Akad. Wiss. (UdSSR) 180, 133 (1968)
- 48.) A. Kobayashi, Y. Sasaki
in Vorbereitung
- 49.) L.C.W. Baker, J.S. Figgis
J. Am. Chem. Soc. 92, 3794 (1970)
- 50.) J.D.H. Strickland
J. Am. Chem. Soc. 74, 868 (1952)
- 51.) P. Souchay, A. Tézé, G. Hervé
C.R. hebdom. Séances Acad. Sci. 275, 1013 (275)
- 52.) K. Yamamura, Y. Sasaki
Chem. Commun. 18, 648 (1973)
- 53.) G. Johansson
Acta Chem. Scand. 14, 771 (1960)
- 54.) E. Birkholz, J. Fuchs, W. Schiller, H.P. Stock
Z. Naturforsch. 26 b, 365 (1971)
- 55.) H. Hartl, W. Freiwald, W. Schiller, J. Fuchs
Z. Naturforsch. 26 b, 364 (1971)
- 56.) V.I. Spicyn, N.D. Kolli, H.-J. Lunk, S.F. Alieva
Nachr. Akad. Wiss. (UdSSR) 5, 987 (1969)
- 57.) G. Jander, F. Exner
Z. physik. Chemie A 190, 195 (1942)
- 58.) G. Jander, U. Krüerke
Z. anorg. allg. Chem. 256, 244 (1951)
- 59.) J. Fuchs, K.F. Jahr
Z. Naturforsch. 23 b, 1380 (1968)
- 60.) J. Fuchs, H. Hartl, W. Schiller
Angew. Chem. 85, 417 (1973)
- 61.) K.F. Jahr, J. Fuchs, R. Oberhauser
Chem. Ber. 101, 477 (1973)
- 62.) M. Boyer, B. Le Neur
C.R. hebdom. Séances Acad. Sci. C 281, 59 (1975)
- 63.) G. Henning, A. Hüllen
Z. Kristallogr. 130, 162 (1969)
- 64.) W. Freiwald, H. Hartl, J. Fuchs
in Vorbereitung

- 65.) A. Hüllen
Naturwissensch. 51, 508 (1964)
- 66.) H.H. Willard, L.R. Perkins
Anal. Chem. 25, 1634 (1953)
- 67.) M. Shinagawa, H. Matsuo, H. Nezu
Japan Analyst 5, 20 (1956)
- 68.) M. Ziegler, O. Glemser
Angew. Chem. 68, 522 (1956)
- 69.) C. Liteanu, I. Lukacs, C. Strusievici
Anal. Chim. Acta 29, 574 (1963)
- 70.) R. Ripan, C. Calu
Talanta 14, 887 (1967)
- 71.) R. Grase
Diplomarbeit, FU Berlin (1970)
- 72.) E. Königer-Ahlborn, A. Müller
Angew. Chem. 87, 598 (1975)
- 73.) G. Lange, H. Hahn, K. Dehnicke
Z. Naturforsch. 24 b, 1498 (1969)
- 74.) W. Bollmann
Staatsexamensarbeit, Münster (1970)
- 75.) P. Rabette, D. Olivier
Rev. Chim. minérale 7, 181 (1970)
- 76.) R. Mattes
Z. anorg. allg. Chem. 382, 163 (1971)
- 77.) W.P. Griffith, P.J.B. Lesniak
J. Chem. Soc. (London) A, 1066 (1969)
- 78.) R. Mattes
Habilitationsschrift, Universität Münster (1970)
- 79.) R. Mattes, G. Müller, H.J. Becher
Z. anorg. allg. Chem. 389, 177 (1972)
- 80.) R. Mattes, H. Bierbüße, J. Fuchs
Z. anorg. allg. Chem. 385, 230 (1971)
- 81.) H. Bierbüße
Dissertation, FU Berlin (1972)
- 82.) J. Aveston, E.W. Anacker, J.S. Johnson
Inorg. Chem. 3, 735 (1964)
- 83.) J. Aveston, J.S. Johnson
Inorg. Chem. 3, 1051 (1964)
- 84.) R.S. Tobias
Canad. J. Chem. 13, 1222 (1965)
- 85.) G.B. Deacon, R.A. Jones, P.E. Rogasch
Aust. J. Chem. 16, 360 (1963)
- 86.) J. Goubeau, G. Wenzel
Z. phys. Chem. 45, 31 (1965)

- 87.) G.B. Deacon, J.H.S. Green
Spectrochimica Acta 25 A, 363 (1969)
- 88.) J.B. Orenberg, M.D. Morris, T.V. Long
Inorg. Chem. 10, 933 (1971)
- 89.) G. Wittig, E. Benz
Chem. Ber. 92, 2009 (1959)
- 90.) M. Schubert
Exp. Techn. Physik 6, 203 (1958)
- 91.) J. Fuchs, H. Hartl, W. Schiller, U. Gerlach
Acta Cryst. B 32, 740 (1976)
- 92.) V.I. Spicyn, H.J. Lunk, V.F. Cuvaev, I.D. Kolli
Z. anorg. allg. Chem. 370, 191 (1969)
- 93.) P. Souchay
Polyanions et Polycations, Gauthier-Villars, Paris (1963)
- 94.) T.J.R. Weakley und dort angegebene Literatur
Structure and Bonding 18, 142 (1974)
- 95.) J. Loader, Basic Laser Raman Spectroscopy
Heyden/Sadtler, London (1970)
- 96.) E. Birkholz
Dissertation, FU Berlin (1969)
- 97.) L. Horner, H. Oediger
Chem. Ber. 91, 439 (1958)
- 98.) R. Thouvenot, C. Rocchiccioli-Deltcheff, P. Souchay
C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 278, 455 (1974)
- 99.) L.P. Kasanskii
Nachr. Akad. Wiss. (UdSSR), Ser. Chem. 502 (1975)
- 100.) C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck
C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 280, 751 (1975)
- 101.) R.D. Peacock, T.J.R. Weakley
J. Chem. Soc. (London) 1836 (1971)
- 102.) C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot
C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 278, 857 (1974)
- 103.) S. Halberstadt
Z. analyt. Chem. 92, 86 (1933)
- 104.) L. Erdey
Theorie u. Praxis der grav. Analyse II, Budapest (1964)
- 105.) G. Balanescu
Ann. Chim. anal. appl. 12, 259 (1930)

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Professor Dr. J. Fuchs angefertigt.

Herrn Professor Dr. J. Fuchs danke ich sehr herzlich für die Überlassung des Themas, seine stete Unterstützung und die vielen fruchtbaren Diskussionen.

Frau Professor Dr. I. Pernoll danke ich für Anregungen und die Arbeitsmöglichkeiten in der Abteilung für optische Spektroskopie des Instituts und den Mitarbeiterinnen dieser Abteilung, Frau L. Vehse, Frau U. Maier und Frau E. Oguntke für die Aufnahme zahlreicher IR-, Raman- und UV/VIS-Spektren.

Lebenslauf

Als Sohn des leitenden Angestellten Hans Grase und seiner Ehefrau Charlotte, geb. Held, wurde ich am 18.8.38 in Berlin geboren.

Von 1945 bis 1953 besuchte ich die Grundschule und von 1953 bis 1956 die Fridtjof-Nansen-Oberschule in Ost-Berlin. Die Reifeprüfung legte ich 1957 an der Oberrealschule Schweinfurt ab.

Vom November 1957 bis Oktober 1963 studierte ich an der Universität Würzburg Chemie und bestand im Februar 1963 die Vordiplomprüfung. In dieser Zeit war ich insgesamt $2\frac{1}{2}$ Jahre in den chemischen Laboratorien der SKF-Kugellagerfabriken GmbH in Schweinfurt und Luton/England als Werkstudent tätig.

Im November 1963 setzte ich das Studium der Chemie an der Freien Universität Berlin fort. Nach der Diplomprüfung im Sommersemester 1970 fertigte ich in der Zeit vom 16. Juli bis 11. Dezember 1970 am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Prof. Dr. J. Fuchs meine Diplomarbeit an. Im Januar 1971 begann ich mit den Arbeiten für die vorliegende Dissertation.

Vom Juli 1970 bis Januar 1971 war ich als Hilfsassistent und vom Februar 1971 bis Januar 1972 als wissenschaftlicher Assistent im anorganisch-quantitativen Praktikum tätig. Seit Februar 1972 bin ich im anorganisch-chemischen Fortgeschrittenen Praktikum im Teil "Optische Spektroskopie" als wissenschaftlicher Assistent beschäftigt.

Ich bin verheiratet und habe ein Kind.

